



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

**“SÍNTESIS Y ESTRUCTURA DE NANOTUBOS DE  
BN+Hf OBTENIDOS POR UN PROCESO  
MECANO-TÉRMICO”**

**TESIS**

*PARA OBTENER EL GRADO DE:*

**MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS  
DE LOS MATERIALES**

*PRESENTA:*

**ING. JOEL AYALA SISTOS**

*ASESOR:*

**DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO**

**MORELIA, MICHOACAN, MARZO DEL 2006**





INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALÚRGICAS

**C. ING. JOEL AYALA SISTOS  
PRESENTE**

La dirección del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, hace de su conocimiento que le ha sido aprobada la tesis titulada:

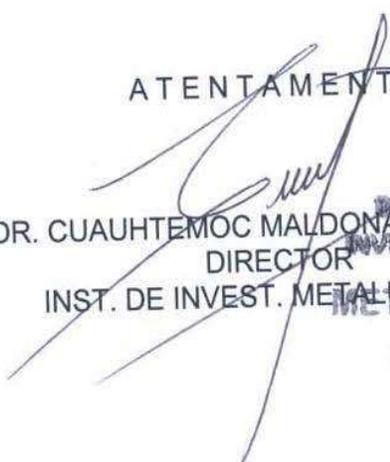
**“SINTESIS Y ESTRUCTURA DE NANOTUBOS DE BN+HF OBTENIDOS POR UN PROCESO MECANICO-TERMICO”**

A fin de obtener el Grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. Por tal razón se le autoriza a usted la **Impresión Definitiva** de la misma, en base al oficio recibido de la mesa sinodal para realizar su examen.

Sin otro particular por el momento, me es grato saludarle muy cordialmente.

Morelia, Mich., a 13 de Marzo del 2006.

ATENTAMENTE

  
DR. CUAUHEMOC MALDONADO ZEPEDA  
DIRECTOR  
INST. DE INVEST. METALURGICAS

U.M.S.N.H.



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALURGICAS

C. ING. JOEL AYALA SISTOS  
PRESENTE

Esta Dirección del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo tiene a bien informar a usted que se le aprueba el desarrollo y tema de tesis titulado:

**“SINTESIS Y ESTRUCTURA DE NANOTUBOS DE BN+HF OBTENIDOS POR UN PROCESO MECANO-TERMICO”**

Para presentar su examen de Grado de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales.

La tesis se desarrollará de acuerdo al siguiente capítulo:

- I.- INTRODUCCION
- II.- REVISION BIBLIOGRAFICA
- III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSIONES
- V.- CONCLUSIONES
- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Sin otro particular por el momento, me es grato saludarle muy cordialmente.

Morelia, Mich., a 16 de Febrero del 2006.

ATENTAMENTE

DR. CUAUHEMOC MALDONADO ZEREDA

DIRECTOR

INST. DE INVEST. METALURGICAS

DIRECCION



INSTITUTO DE

INVESTIGACIONES

METALURGICAS



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALURGICAS

C. ING. JOEL AYALA SISTOS  
PRESENTE

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales, con la tesis titulada **"SINTESIS Y ESTRUCTURA DE NANOTUBOS DE BN+HF OBTENIDOS POR UN PROCESO MECANICO-TERMICO"** le ha sido asignado la siguiente mesa sinodal:

DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO	(Presidente)
DR. LUIS BEJAR GOMEZ	(Vocal)
DR. RUBEN TORRES SANCHEZ	(Vocal)
DR. JOSE LEMUS RUIZ	(Vocal)
DR. JUAN ZARATE MEDINA	(Vocal)
DR. RICARDO MORALES ESTRELLA	(Suplente)

Agradezco de antemano las atenciones que se sirvan prestar a la presente y aprovecho para enviarle un cordial saludo.

Morelia, Mich., a 16 de Febrero del 2006.

ATENTAMENTE   
DR. CUAUHEMOC MALDONADO ZEPEDA  
DIRECTOR INVESTIGACIONES  
INST. DE INVEST. METALURGICAS  
METALURGICAS  
U.M.S.N.H.

## ***Dedicatoria***

### ***A mis padres:***

Hoy en este día en el que culmino un nuevo ciclo de mi vida, en el cual hago una pausa en mí caminar, sólo para agradecer a las dos personas más importantes en mi vida, a las que debo en todo momento amar y agradecer por existir y permitirme encontrarme en esta nueva etapa de crecimiento profesional, pero sobre todo impulsarme en todo momento así como ayudarme a sostenerme y levantarme de cada tropiezo a través de su amor y apoyo incondicional, quienes sin escatimar esfuerzo alguno sacrificaron gran parte de su vida para verme convertido en una persona de provecho y quienes siempre me recordaron que el señor es la guía, y con los que siempre podré contar, mis padres Maria del Carmen Sistos Vega y Raimundo Joel Ayala Piña. Quienes me guiarón por el buen camino sabiendo ser duros cuando se requería, complacientes cuando lo merecía y amorosos a lo largo de toda mi vida, y a quienes nunca podré pagarles ni con todas las riquezas más grandes del mundo; ante todo esto solo me queda decir por siempre y por todo gracias...mamá y papá.

***¡Que dios los bendiga!***

### ***A mi hermano:***

Del cual aprendo cada día, con el que he compartido la dicha que ofrece nuestro hogar y familia, quien ha sido mi amigo y confidente, y de quien recibo siempre su cariño y apoyo incondicional Adan Ayala Sistos.

### ***A mis primos:***

Silvia, Olivia, Jaime, Felipe, Juan Carlos y especialmente a mi tía Berta Sistos Vega por su amistad, cariño y apoyo que siempre me brindan y quienes me han acompañado en cada una de las diferentes etapas de mi vida. ¡Gracias!

### ***A mi novia:***

Yolanda Valencia Barajas ya que con su cariño, así como comprensión ha motivado y alegrado mi vida, ya que es la persona quien me transmite su alegría y con quien he encontrado la felicidad. ¡Gracias mi amor!

## *Agradecimientos*

*A mi asesor de tesis: Dr. Gerardo Rosas Trejo, por brindarme la oportunidad de la realización de este proyecto, por su asesoría, paciencia, confianza, amistad, dedicación, apoyo moral y académico ante mí, durante la estancia de la maestría. Gracias y mi más sincero afecto y respeto hacia usted.*

*A mis maestros: Dr. Jorge Verduco, Dr. Juan Zarate, Dr. Ricardo Morales, Dra. María Eugenia Contreras, Dr. Ignacio Mejía, Dr. Carlos León, Dr. José Lemus y Dr. Rubén Torres, quienes respetando su trabajo me hicieron participe de su sabiduría y que no sólo me transfirieron el conocimiento, sino me proporcionaron las herramientas necesarias para la toma de las mejores decisiones en el campo laboral al cual pretendo incorporarme. A demás de que de ellos aprendí la importancia, conocimiento y compañía que dan los libros los cuales abrieron mi mente y mejoraron mis expectativas, pero más que nada los valores y éticas que me infundieron, tanto profesional como personalmente.*

*A todos mis amigos: con los cuales he crecido y descubierto el mundo, los que me han dejado escoger como a otra parte de mi familia, que también comparten mis triunfos y descalabros, los cuales son un apoyo más; compañeros de vida, con los cuales me han dado la oportunidad de afianzar el verdadero valor de la amistad.*

*Al personal técnico del IIM: Ing. Francisco Solorio, Sra. Vicky y Ariosto, gracias por su apoyo para la caracterización de este trabajo ya que sin ustedes no hubiera sido posible su realización.*

*Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas: por la oportunidad que me brindo para llevar acabo mis estudios de postgrado y con ello mi superación personal.*

*Al CONACYT: por su apoyo económico para la realización de este proyecto de investigación, el cual no hubiera sido posible sin su valiosa cooperación.*

*Pero ante todo agradezca a Dios que me ha dado la vida y permitido culminar con esta etapa de mi vida, que no es sólo sino el abrir a la puerta de un comienzo a una nueva etapa de vida, en la cual no seré uno más, por que comprometido con la innovación, la actualización y la competitividad, lograré cada día con el cumplimiento de las nuevas metas planteadas.*



## ÍNDICE GENERAL

## ÍNDICE GENERAL

### CAPÍTULO I

#### *“INTRODUCCIÓN”*

<b>RESUMEN</b>	2
<b>OBJETIVO GENERAL</b>	4
<b>OBJETIVOS ESPECIFICOS</b>	4
<b>JUSTIFICACIÓN</b>	6

### CAPÍTULO II

#### *“REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA”*

<b>II.1.- ALEADO MECÁNICO</b>	11
<i>II.1.1.- Antecedentes, definición y características</i>	11
<i>II.1.2.- Procesamiento de materiales avanzados por molienda o aleado mecánico</i>	12
<i>II.1.3.- Función del aleado mecánico en la nanotecnología</i>	13
<i>II.1.4.- Atributos del aleado mecánico</i>	14
<i>II.1.5.- El proceso de aleado mecánico</i>	15
II.1.5.1.- Materias primas	15
II.1.5.2.- Tipos de molinos	15
II.1.5.2.1.- Molino vibratorio	16
II.1.5.2.2.- Molino planetario	17
II.1.5.2.3.- Molino atricionador	17
II.1.5.2.4.- Molinos comerciales	18
II.1.5.3.- Variables del proceso	20
II.1.5.3.1.- Tipo de molino	20
II.1.5.3.2.- Contenedor de molienda	20
II.1.5.3.3.- Velocidad de la molienda	21
II.1.5.3.4.- Tiempo de molienda	22
II.1.5.3.5.- Medios de molienda	22
II.1.5.3.6.- Relación peso bolas a peso muestra	23
II.1.5.3.7.- Exceso de llenado del vial	23

II.1.5.3.8.- Atmósfera de la molienda	24
II.1.5.3.9.- Agentes de control del proceso	24
II.1.5.3.10.- Temperatura de molienda	26
II.1.6.- Mecanismo del aleado y molienda mecánica	26
II.1.7.- Aumento de la temperatura durante la molienda	32
II.1.8.- Aplicaciones del aleado mecánico	33
II.1.9.- Materiales producidos por AM/MM	34
<b>II.2.- NANOESTRUCUTURAS</b>	<b>34</b>
II.2.1.- Nanotecnología (Nanociencia)	34
II.2.2.- Nanoestructuras	37
II.2.3.- Materiales nanoestructurados	38
II.2.4.- Áreas de investigación de la ciencia nanoescala	41
II.2.4.1.- Nanoelectrónica	41
II.2.4.2.- Nanobiotecnología	41
II.2.4.3.- Nanomateriales	41
II.2.5.- Tecnologías de la ciencia de nanoescala	42
II.2.5.1.- Fullerenos	42
II.2.5.2.- Nanorobots	43
II.2.5.3.- Nanotubos	43
II.2.5.4.- Otros materiales	44
II.2.5.4.1.- Nanopartículas	44
II.2.5.4.2.- Nanocompuestos	45
II.2.5.4.3.- Nanocapas	45
II.2.5.4.4.- Materiales estructurados	45
II.2.5.4.5.- Polímeros de moléculas orgánicas	46
II.2.5.4.6.- Cristales líquidos poliméricos	46
II.2.6.- Nanoestructuras de nitruro de boro	46
<b>II.3.- NANOTUBOS DE NITRURO DE BORO</b>	<b>47</b>
II.3.1.- Nitruro de boro	47
II.3.1.1.- Estructura cristalina	47
II.3.1.2.- Propiedades y características	48
II.3.1.3.- Rutas de obtención del BN	49

II.3.1.4.- Usos	50
II.3.2.- Antecedentes y definición de los nanotubos	50
II.3.3.- Características de los nanotubos	53
II.3.4.- Técnicas de producción de nanotubos de BN	57
II.3.5.- Propiedades de los nanotubos	59
II.3.5.1.- Propiedades de conducción eléctrica	59
II.3.5.2.- Propiedades mecánicas	59
II.3.5.3.- Propiedades químicas	60
II.3.5.4.- Propiedades de los nanotubos de BN	60
II.3.6.- Usos y aplicaciones de nanotubos de BN	61
II.3.6.1.- Ciencia de la medicina	61
II.3.6.2.- Industria electrónica y computación	62
II.3.6.3.- Usos mecánicos	63
II.3.6.4.- Otros usos	63

### **CAPÍTULO III**

#### *“DESARROLLO EXPERIMENTAL”*

<b>III.1.- SINTESIS DE NANOTUBOS DE NITRURO DE BORO</b>	67
<b>III.2.- ETAPAS DE PROCESAMIENTO</b>	68
III.2.1.- Preparación de los polvos	68
III.2.2.- Proceso de molienda	69
III.2.3.- Recuperación de los polvos	70
III.2.4.- Tratamiento de recocido	70
<b>III.3.- ETAPA DE CARACTERIZACIÓN</b>	71
III.3.1.- Difracción de rayos X (DRX)	71
III.3.2.- Microscopia electrónica de barrido (MEB)	72
III.3.3.- Microscopia electrónica de transmisión (MET)	72
III.3.4.- Análisis térmico y gravimétrico (DSC-TGA)	74
III.3.5.- Simulación y procesamiento de imágenes por Software	74
III.3.5.1.-MS Modeling	75
III.3.5.2.-SimulaTEM	75
III.3.5.3.-WebLab Viewer	76
III.3.5.4.-CRISP	76

<b>III.4.- ETAPAS DEL PROCESO MECANO – TÉRMICO</b>	76
<i>III.4.1.- Parámetros del proceso</i>	77
<i>III.4.2.- Experimentos realizados</i>	78

## **CAPÍTULO IV**

### *“RESULTADOS Y DISCUSIÓN”*

<b>IV.1.- CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES USADOS</b>	81
<b>IV.2.- RESULTADOS PRELIMINARES</b>	84
<i>IV.2.1.- Caracterización por difracción de rayos X (DRX)</i>	84
<i>IV.2.2.- Caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB)</i>	85
<i>IV.2.3.- Caracterización por microscopia electrónica de transmisión (MET)</i>	88
<i>IV.2.4.- Simulación de imágenes de HREM</i>	91
<b>IV.3.- RESULTADOS OBTENIDOS CON EL VIAL DE WC SIN T.T</b>	94
<i>IV.3.1.- Caracterización por difracción de rayos X (DRX)</i>	94
<i>IV.3.2.- Caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB)</i>	96
<b>IV.4.- RESULTADOS OBTENIDOS CON EL VIAL DE WC CON T.T</b>	96
<i>IV.4.1.- Caracterización por difracción de rayos X (DRX)</i>	96
<i>IV.4.2.- Análisis térmico y gravimétrico (DSC-TGA)</i>	99
<i>IV.4.3.- Caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB)</i>	102
<i>IV.4.4.- Caracterización por microscopia electrónica de transmisión (MET)</i>	104
<b>IV.5.- RESULTADOS OBTENIDOS DE POLVOS MOLIDOS DURANTE 32 HORAS EN EL VIAL DE WC.</b>	111
<i>IV.5.1.- Caracterización por DRX y Análisis térmico y gravimétrico (DSC-TGA)</i>	111
<i>IV.5.2.- Caracterización por microscopia electrónica de transmisión (MET)</i>	115

## **CAPÍTULO V**

<b>CONCLUSIONES</b>	118
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	120
<b>PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES</b>	125

## **LISTA DE FIGURAS**

I.1. Evolución del número de publicaciones.	7
I.2. Evolución de recursos destinados.	7
I.3. Estabilidad térmica de los nanotubos de carbón y nitruro de boro.	8
II.1. Molino Vibratorio SPEX 8000-D Mixer/Mill.	16
II.2. a) Molino planetario Pulverisette Fritsch P-6 y b) Representación esquemática del movimiento de las bolas dentro del molino planetario.	17
II.3. a) Molino 1-S Atricionador. b) Sistema de rotación de los brazos en el eje del molino de bolas atricionador.	18
II.4. Molino de bolas de producción comercial usado para el aleado/molienda mecánica.	19
II.5. Tiempo requerido para alcanzar un tamaño de partícula similar durante la molienda de polvos de TiB <sub>2</sub> en a) Molino de bolas planetario y b) Molino atricionador.	19
II.6. Colisión entre bola-polvo-bola, de la mezcla de polvos durante el aleado mecánico.	27
II.7. Refinamiento y tamaños de grano de la partícula con el tiempo de molienda. La velocidad de refinamiento incrementa con una alta energía de molienda, con la relación peso bolas a peso muestra, con la baja temperatura, etc.	28
II.8. Las 5 etapas del AM/MM descritas por Benjamín y Volin.	29
II.9. Comparación dimensional por debajo de la resolución humana de las estructuras naturales y manufacturadas.	36
II.10. Áreas involucradas con el estudio de la nanociencia.	37
II.11. Esquema del ordenamiento equiaxial de los átomos en un metal nanocristalino.	39
II.12. Estructura característica del fullereno (C <sub>60</sub> ).	42
II.13. Imagen de un nanorobot MEMS.	43
II.14. Arreglo de los átomos en la estructura de un Nanotubo de BN.	44
II.15. Imagen de la estructura de una nanopartícula de plata (Ag).	45
II.16. Cristal líquido nemático.	46
II.17. Estructura característica de los nanotubos. a) Nanotubos de carbón y b) Nanotubos de nitruro de boro.	54

II.18. Diferentes geometrías de estructura de los nanotubos. a) Zigzag, b) Armchair y c) Quiral.	56
II.19. Cambio de geometría de nanotubo por la introducción de defectos.	56
II.20. Ordenamiento de los hexágonos que constituyen el esqueleto del nanotubo.	59
III.1. Esquema de la síntesis de los nanotubos de nitruro de boro.	67
III.2. Etapas de la preparación de los polvos. a) Polvos usados, b) Pesado de los polvos en la balanza analítica y c) Cargado de los polvos en el contenedor.	69
III.3. Proceso de molienda. a) Vial (804) con los polvos preparados y b) Colocación del vial en el molino SPEX 800-M.	70
III.4. Recuperación de los polvos. a) Vial (804) con los polvos obtenidos después de la molienda y b) Polvos recuperados colocados en contenedores de plástico.	70
III.5. Tratamiento de recocido. a) Soporte de acero con los polvos de BN y b) Recocido de los polvos en un horno eléctrico de resistencias FELISA.	71
III.6. Caracterización por DRX. a) Porta muestras de acrílico con los polvos de BN y b) Difractómetro de rayos X SIEMENS D-5000.	72
III.7. Caracterización por MEB. a) Soporte de acero con los polvos preparados en cilindros de cobre, b) Metalización de los polvos en un metalizador Edwards S150A y c) Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400.	72
III.8. Caracterización por TEM. a) Microtubos MCT-200-C con alcohol isopropílico y polvos de BN, b) Dispersión de los polvos en vibrador BRANSON 1210 y c) Microscopio electrónico de transmisión PHILLIPS TECNAI F-20.	73
III.9. a) Crisoles de alúmina con polvos de nitruro de boro y b) DSC-TGA Series <sup>TM</sup> instrument, o SDT Q600.	74
IV.1. Patrón de difracción de rayos X de los polvos de nitruro de boro. a) Experimental y b) Simulado.	81
IV.2. Caracterización por MEB de polvos de BN. a) Micrografía a 1000 ampliaciones y b) Microanálisis de energía dispersiva.	82
IV.3. Patrón de difracción de rayos X de los polvos de hafnio. a) Experimental y b) Simulado.	83
IV.4. Caracterización por MEB de los medios de molienda de WC. a) Micrografía tomada a 5000 ampliaciones y b) Microanálisis de energía dispersiva (EDS)	83
IV.5. Patrones de difracción de rayos X de polvos de BN molidos en el contenedor de acero durante diferentes periodos de tiempo. a) 1 hr, b) 2 hrs, y c) 3 hrs.	85

IV.6. Patrones de difracción de rayos X de polvos de BN molidos en el contenedor de carburo de tungsteno durante diferentes periodos de tiempo. a) 1 hr, b) 2 hrs y c) 3 hrs.	85
IV.7. Micrografías de polvos molidos en el contenedor de acero obtenidas por MEB a 1000 X. a) 1 hr y b) 3 hrs.	86
IV.8. Micrografías de polvos molidos en el contenedor de carburo de tungsteno. a) 1 hr y b) 3 hrs.	87
IV.9. Microanálisis correspondiente a polvos molidos durante tres horas en el contenedor de acero.	87
IV.10. Microanálisis correspondiente a polvos molidos durante tres horas en el contenedor de carburo de tungsteno.	87
IV.11. Caracterización por MET de polvos molidos durante 3 hrs en vial de acero. a) Área de polvos de BN, b), c) Características estructurales de los nanotubos y d) Transformada de Fourier.	88
IV.12. Caracterización por MET de polvos de BN molidos por 3 hrs en vial de WC. a) Espécimen de polvos de BN, b, c) Características estructurales de los nanotubos y d) Transformada de Fourier.	89
IV.13. Microanálisis de energía dispersiva (EDS) de los nanotubos obtenidos en el contenedor de acero después de tres horas de molienda de los polvos de BN.	90
IV.14. Microanálisis de energía dispersiva (EDS) de los nanotubos obtenidos en el contenedor de WC después de tres horas de molienda de los polvos de BN.	90
IV.15. Microanálisis de energía perdida para elementos ligeros (EELS) de los nanotubos obtenidos en el contenedor de Acero y WC después de tres horas de molienda de los polvos de BN.	91
IV.16. a) Imagen de alta resolución de un nanotubo, b) Modelo de la imagen de alta resolución y c) Imagen procesada teóricamente a partir del modelo.	92
IV.17. a) Imagen analógica de la muestra después de 3 horas de molienda, b) Estructura característica de un nanotubo de BN, c) Patrón de difracción de electrones en donde se aprecia la textura de los cristales y d) Patrón policristalino de otra zona.	93
IV.18. Patrón de difracción de rayos X de polvos de BN molidos en el vial de WC durante diferentes tiempos. a) 1 hr, b) 2 hrs, c) 3 hrs, d) 5 hrs, e) 8 hrs, f) 16 hrs y g) 32 hrs.	94

IV.19. Cinética de reducción del proceso de molienda mecánica.	95
IV.20. Micrografías de polvos molidos en el vial de carburo de tungsteno sin tratamiento térmico. a) 8 hrs y b) 16 hrs.	96
IV.21. Patrón de difracción de rayos X de polvos de BN molidos por 8 hrs en el vial de WC con diferentes temperaturas de recocido. a) 100 °C, b) 200 °C, c) 400 °C, d) 600 °C y e) 800 °C.	97
IV.22. Patrón de difracción de rayos X de polvos molidos durante 8 hrs y recocidos a 400 °C por 5min. a) Experimental y b) Simulado.	98
IV.23. Patrón de difracción de rayos X experimental de los polvos molidos durante 8 hrs y recocidos a 800 °C por 5 min.	99
IV.24. Análisis térmicos gravimétricos y diferenciales de polvos molidos durante 3, 8 y 16 hrs. a) DSC y b) TGA.	100
IV.25. DSC y TGA obtenidos de la muestra de 16 hrs de molienda, en donde se muestran los porcentajes de pérdida de peso para las diferentes transformaciones.	102
IV.26. Micrografías a 800 X de la morfología de polvos de BN molidos por 8 hrs en el vial de WC con tratamiento térmico. a) 400 °C – 5 min, b) 400 °C – 25 min, c) 800 °C – 5 min y d) 800 °C – 25 min.	102
IV.27. Micrografías del crecimiento de estructuras en forma de barras en los polvos de BN molidos por 8 hrs y recocidos a 400 °C a diferentes ampliaciones. a) 5000 X y b) 25000 X.	103
IV.28. Micrografías a 800 X de la morfología de polvos de BN molidos por 16 hrs en el vial de WC con tratamiento térmico. a) 400 °C por 5 min y b) 800 °C por 5 min.	104
IV.29. Imágenes de las nanoestructuras obtenidas después de 8 hrs de molienda con un recocido a 400 °C por 25 min. a) Contraste de los cristales, b), c) Características de las nanoestructuras y d) Defectos estructurales.	105
IV.30. Imágenes filtradas de diferentes zonas de las nanoestructuras (nanotubos) obtenidas, en donde se indican las distancias interplanares medidas.	106
IV.31. Figuras en donde se observa la presencia de dislocaciones parciales. a) HREM y b) Filtrada.	107
IV.32. Análisis químico por EDS de un nanotubo obtenido después de 8 hrs de molienda y un recocido a 400 °C por 25 minutos.	107

IV.33. Imagen representativa del especimen (8hrs., a 400 °C por 25 min.) mostrando el contraste mas comúnmente observado para estas condiciones.	108
IV.34. Microanálisis de energía perdida para elementos ligeros (EELS) de la zona en donde se encuentra la mayor concentración de las nanoestructuras (8 hrs., a 400 °C por 25 min.), denotando la presencia de boro.	108
IV.35. a)-e) Diferentes aspectos estructurales obtenidos por MET después de 16 hrs de molienda con un tratamiento de recocido a 400 °C por 25 min.	109
IV.36. Resultados observados a través de MET para una muestra con 16 hrs., de molienda y un recocido de 800 °C por 5 min. a) Morfología del hidrato, b), c) y d) Estructuras porosas producto del tratamiento.	110
IV.37. TGA de los polvos molidos en donde se observa como debido a la porosidad del material este tiende a humedecerse en mayor proporción.	111
IV.38. Patrón de difracción de rayos X de la muestra molida a 32 hrs con un tratamiento térmico de 1200 °C por 5 minutos.	112
IV.39. TGA de la muestra correspondiente a 32 hrs de molienda con un tratamiento a 1200 °C. 1), 2), 3) Trato de las muestras sin control y 4), 5), 6) Condiciones controladas.	113
IV.40. DSC correspondiente a la muestra molida por 32 hrs con un tratamiento a 1200 °C bajo diferente manejo de los polvos. a) Controlado y B) No controlado.	114
IV.41. DSC correspondiente a una muestra de AlN molida por 30 hrs.	115
IV.42. Imagen de campo claro correspondiente a la muestra molida por 32 hrs., sin tratamiento térmico.	115
IV.43. Recopilación de imágenes de HREM correspondientes al nanotubo de la figura III.42.	116
IV.44. Análisis químicos correspondientes al espécimen (nanotubo) de la muestra molida por 32 hrs., sin tratamiento térmico. a) EDS y b) EELS.	116

## **LISTA DE TABLAS**

<i>II.1.</i> Trabajos relevantes de la nanociencia.	36
<i>II.2.</i> Propiedades del compuesto de nitruro de boro.	48
<i>II.3.</i> Propiedades de los nanotubos de pared simple.	61
<i>III.1.</i> Características de los materiales usados.	68
<i>III.2.</i> Parámetros del proceso de molienda.	77
<i>III.3.</i> Parámetros del proceso de tratamiento térmico.	78
<i>III.4.</i> Experimentos preliminares realizados en contenedores diferentes.	78
<i>III.5.</i> Experimentos realizados con el contenedor de carburo de tungsteno.	79



## CAPÍTULO I

### *INTRODUCCIÓN*



## *RESUMEN*

## **RESUMEN**

Polvos de nitruro de boro (BN) más hafnio (1 % at.), de estructura hexagonal y con tamaños de partícula alrededor de  $1\mu\text{m}$ , fueron sometidos a un proceso de molienda mecánica (MM), en un molino de bolas vibratorio de alta energía durante 1, 2, 3, 5, 8, 16 y 32 horas. El proceso se efectuó con la finalidad de reducir el tamaño de cristal hasta el rango nanométrico y provocar la nucleación de la estructura (alto desorden de la red cristalina). Posteriormente, los polvos, fueron sometidos a un proceso de tratamiento térmico (recocido) en un horno eléctrico de resistencias, para inducir el crecimiento de estructuras en forma de nanotubos. El tratamiento fue realizado a las temperaturas de 200, 400, 600, 800, 1000 y 1200 °C y tiempos de 5, 10, 15 y 25 minutos. Las condiciones utilizadas durante la molienda fueron: relación de peso de bolas a peso de muestra de 10:1, dos diferentes contenedores y medios de molienda (acero D2 y WC), el primero con un peso de 8.27 gr. y un diámetro de 1/2 pulg., correspondientes a los medios de molienda, y de carburo de tungsteno con un peso de 9.87 gr. y un diámetro de 3/16 pulg. Mientras que durante en el desarrollo del tratamiento térmico se utilizó, una atmósfera controlada de gas de nitrógeno de alta pureza.

La caracterización microestructural se llevó a cabo mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión. Estudios de DSC y TGA, fueron realizados para identificar cambios estructurales antes y durante el proceso de recocido. Los resultados experimentales mostraron que es posible producir nanotubos de nitruro de boro mediante el uso de este proceso (mecano-térmico) y que la adición de hafnio ayuda a mejorar la morfología de las nanoestructuras obtenidas.

Con la evolución del proceso de molienda la estructura de los polvos de BN tiende a descomponerse, dada la cantidad de defectos planares y tensiones presentes en el material. Además, se determinó que la baja concentración de nanotubos observada, sobretudo a altas temperaturas, es debida a la gran actividad superficial del nitruro de boro en forma de partículas finas y por tanto, su reacción con la humedad del medio ambiente generando su descomposición. Se sugiere, a partir de la gran actividad superficial del BN observada, realizar pruebas de absorción de hidrógeno en el material.



## OBJETIVOS

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL:**

\* **P**roducir nanotubos de nitruro de boro (BN) con la adición de hafnio (Hf) mediante el uso de un proceso mecano-térmico (molienda mecánica-tratamiento térmico).

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

\* **M**oler en un molino de bolas SPEX 8000-M Mixer/Mill los polvos de nitruro de boro con adición de hafnio durante diferentes periodos de tiempo para producir la nucleación de la estructura a través de la técnica de molienda mecánica (tamaño de granos nanométricos).

\* **E**valuar la reducción del tamaño de cristal después del proceso de molienda del BN con la adición de Hf (1% at.).

\* **R**realizar el tratamiento térmico de los polvos molidos en un horno eléctrico de resistencias durante diferentes tiempos y temperaturas de recocido para inducir el crecimiento de los nanotubos a través de este proceso.

\* **E**valuar las mejores condiciones de los resultados obtenidos en la etapa de la molienda así como de tratamiento, para la producción de las nanoestructuras de nitruro de boro (nanotubos).

\* **C**aracterizar microestructuralmente las nanoestructuras producidas por el proceso mecano-térmico empleando las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

\* **R**realizar simulación de los resultados obtenidos por la técnica de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, mediante el uso de software.



## *JUSTIFICACIÓN*

## JUSTIFICACIÓN

El desarrollo de los materiales avanzados ha tomado mucho auge en los últimos años, debido a que cada día se requieren de nuevos materiales para nuevas aplicaciones, tomando en consideración que el avance tecnológico se basa completamente en el desarrollo de nuevas exigencias en las propiedades de los materiales, tal es el caso de las nanoestructuras. Cuando se logre obtener la manipulación de los átomos bajo técnicas como la Microscopía de Transmisión, se podrán obtener materiales con tamaños nanométricos, con mejores propiedades y con características diseñadas para usos muy específicos. Por lo que el requerimiento de materiales con tamaños de partículas nanométricas es fundamental debido a que las propiedades de dichos materiales superan con mucho a las de los materiales convencionales. En las figuras I.1 y I.2, se muestra como ha evolucionando el número de publicaciones a nivel mundial relacionadas con este tema; así como en años recientes, el aumento en la cantidad de recursos destinados a este tipo de investigación.

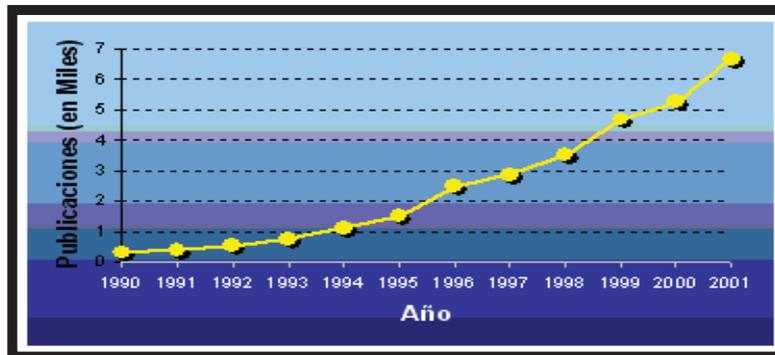


Figura I.1. Evolución del número de publicaciones.

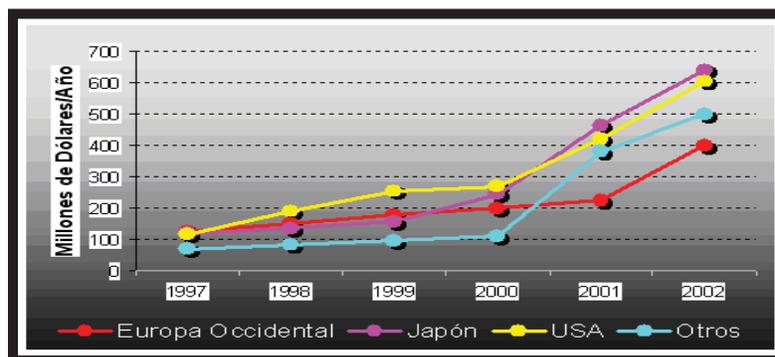


Figura I.2. Evolución de recursos destinados.

En los últimos años se ha despertado un gran interés sobre el estudio de materiales avanzados como es el caso de las nanoestructuras de nitruro de boro ya que presentan propiedades muy interesantes, por ejemplo: alta conductividad térmica, resistencia a la corrosión, semiconductividad, bajo coeficiente de expansión térmico, alto módulo de Young, resistencia al choque térmico, sin embargo, la más importante es su gran estabilidad térmica o resistencia a las altas temperaturas. Debido a esta última propiedad, se ha reportado que los nanotubos de nitruro de boro podrían sustituir a los nanotubos de carbón especialmente para usos a elevadas temperaturas. Esto se debe a que sus similares de carbón, se oxidan en aire a temperaturas inferiores a los de nitruro de boro como se puede apreciar en la figura I.3.

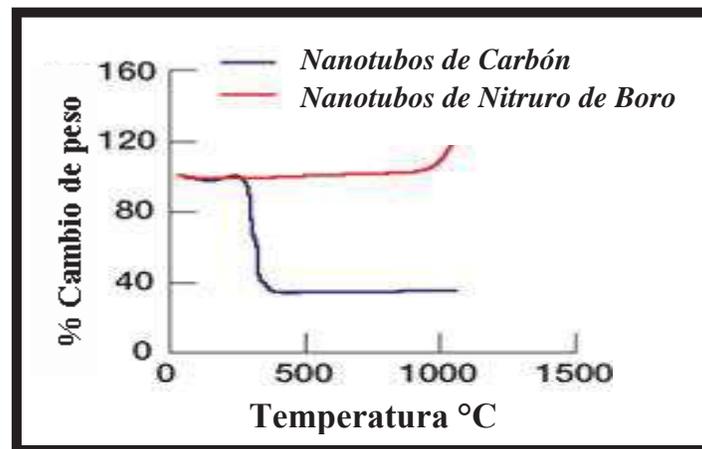


Figura I.3. Estabilidad térmica de los nanotubos de carbón y nitruro de boro.

Lo cual permite un buen funcionamiento para su uso a altas temperaturas y/o corrosivos que son de interés para la NASA. Además, este tipo de nanoestructuras (nanotubos) pueden transportar enormes cantidades de corriente eléctrica; ya que ha sido reportado en medidas recientes que un centímetro cuadrado de sección transversal de nanotubos podría conducir mil millones de Amperios, lo cual vaporizaría al cobre y/o al oro.

A partir del conocimiento de lo descrito anteriormente, se ha despertado un gran interés sobre la síntesis y el estudio de los nanotubos de nitruro de boro; sin embargo, se tienen dificultades en la sintetización de este tipo de nanoestructuras. Debido a esto el estudio de los nanotubos de nitruro de boro no se ha desarrollado extensamente; además, de que la síntesis es costosa y se requiere de mucho trabajo.

Así, estos aspectos tienen que ser mejorados y la producción en masa e investigación de los nanotubos de BN deben ser desarrolladas.

En la actualidad se requieren nuevas técnicas que sean económicas y que permitan obtener este tipo de nanomateriales en forma masiva como es el caso de la molienda mecánica, la cual es de gran interés debido a que este proceso es ampliamente factible desde el punto de vista técnico y económico con respecto a las técnicas actuales de fabricación tales como, ablación láser, síntesis sol-gel, depositación química en fase vapor, descarga de arco, etc., y esta permitiría obtener las nanoestructuras a un nivel de producción masiva.

Por último se considera que la adición de metales y/o óxidos ayuda a modificar la cinética del proceso; por lo que se ha reportado el uso de metales como hierro (Fe), níquel (Ni) o incluso, algunos óxidos como es el caso del GaO. Así, en el desarrollo del trabajo se adicionará hafnio. Se espera que la gran diferencia en el radio atómico con los átomos participantes modifique y mejore la cinética del proceso y con ello tener una mayor presencia de nanoestructuras de nitruro de boro, lo cual es el objetivo general de la presente investigación.



## CAPÍTULO II

### *REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA*

## **CAPÍTULO II**

### **“REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA”**

#### **II.1-ALEADO MECÁNICO**

##### **II.1.1-Antecedentes, definición y características.**

La molienda por bolas fue utilizada por J. S. Benjamín en 1966, intentando mejorar las características mecánicas de las superaleaciones base níquel mediante el uso de la molienda mecánica de alta energía, en el laboratorio de Investigaciones Paul D. Merica (INCO) <sup>[1]</sup>. Como proceso fue conocido 40 años antes desde el trabajo de Hoyt <sup>[2]</sup>, quien reporto un recubrimiento de WC con Co por molienda de bolas. Se considera que la primera publicación relacionada a esta nueva técnica apareció en 1970, en donde primeramente se conoció como molienda/mezclado y posteriormente, ha este proceso de estado sólido, Benjamín <sup>[3]</sup> le llamó aleado mecánico (AM). A partir de esta publicación este proceso, ha sido usado para la síntesis de una gran variedad de materiales, incluyendo aleaciones de Cu, Al, Mg, superconductores, cerámicos, etc. La mayoría de los trabajos antes de los 80's se concentraron en la producción de superaleaciones ODS (Ni y Fe) y aleaciones de Al. Mientras que en 1983 un artículo de Koch y colaboradores <sup>[4]</sup> desencadenó una serie de investigaciones tal que el AM, actualmente es una metodología de investigación utilizada en todo el mundo. Koch reportó la formación de fases amorfas por AM de una mezcla de polvos de Ni y Nb. Debido a la importancia de esta técnica, en los últimos años se han llevado a cabo un gran número de conferencias relacionadas al AM. Finalmente, si bien Benjamín es el pionero del AM, Koch puede ser considerado como el padre de las fases amorfas.

El aleado mecánico (AM) es una técnica de procesamiento de polvos simple, elegante, y útil; que se lleva a cabo en estado sólido y que implica una repetida soldadura, fractura, y resoldadura de las partículas del polvo en un molino de bolas de baja o alta energía. Sin embargo, existen dos términos que se utilizan comúnmente en la literatura para referirse a esta técnica; en primer lugar, el aleado mecánico (AM) describe el proceso cuando las mezclas de polvos (de diversos metales o de aleaciones/compuestos), se someten juntas al proceso de molienda, y la transferencia del material está implicada en este proceso para obtener una aleación homogénea, mediante una reacción química entre los diversos polvos.

Y un segundo termino es la molienda mecánica (MM), que consiste de una molienda de composición (a menudo estequiométrica) uniformemente pulverizada, por ejemplo, metales puros, intermetálicos, o polvos prealeados, donde la transferencia del material no se requiere para la homogeneización, ya que únicamente se produce una modificación de textura y/o la estructura de un material (ninguna reacción química esta implicada en el proceso). Por otro lado, se considera que la MM de polvos reduce la oxidación de los polvos constitutivos, relacionado con la disminución del tiempo del proceso. Por lo que también debe ser observado que el AM es un término genérico, que algunos investigadores utilizan para incluir la aleación mecánica y molienda mecánica/desordenamiento/reducción de tamaño de partícula <sup>[5]</sup>.

Dentro de las características del AM se encuentran, que los polvos serán pulverizados, los cuales generalmente son colocados en pequeños cilindros llamados contenedores en donde se introducen también bolas o balines. Simplemente la transmisión generada por el motor del molino, con un alto número de revoluciones en el caso de un molino de alta energía, permite la vibración del mismo que se trasmite hacia dentro del contenedor en donde se da la agitación regularmente aleatoria de las bolas, produciendo impactos continuos sobre el material a moler. Con el tiempo del proceso, se conseguirá una actividad repetida y múltiple la cual finalmente generará, el proceso de difusión forzada deseado para la formación de una variedad de materiales que actualmente pueden ser preparados por esta técnica. Entre éstos se encuentra la preparación de materiales nanocompositos <sup>[6]</sup>, amorfos <sup>[7]</sup>, intermetálicos <sup>[8]</sup>, cuasicristales <sup>[9]</sup>, nanomateriales <sup>[10]</sup>, etc. Entre estos últimos encontramos a los nanotubos, nanopartículas, nanoconos, nanoalambres, etc. También es importante mencionar dos fenómenos opuestos que son inducidos por el proceso de molienda: en uno de ellos, las partículas parten como resultado de la alta presión creada, por la tensión interna aplicada a los granos y por otra parte las partículas tienden a aglomerarse debido a la alta reactividad de sus superficies para reducir al mínimo su energía superficial <sup>[11,12]</sup>.

### **II.1.2.-Procesamiento de materiales avanzados por molienda o aleado mecánico.**

El procesamiento de materiales en condiciones fuera de equilibrio, ha atraído recientemente a un numeroso grupo de científicos, debido a la posibilidad de producir nuevos materiales y del mejoramiento de los ya existentes que son fabricados por

técnicas convencionales. Sin embargo, recientemente se ha observado que la ciencia de esta “aparentemente simple” tecnología de procesamiento se ha comenzado a desarrollar. Actualmente el AM, es una técnica de procesamiento de polvos en seco que se ha utilizado para producir fases de equilibrio y metaestables de muchos materiales de interés comercial y científico. El AM, es una técnica versátil y simple que al mismo tiempo es económicamente viable con ventajas técnicas importantes. Una de sus grandes ventajas es la posibilidad de evaluar nuevas aleaciones, por ejemplo, aleaciones de elementos que normalmente son inmiscibles, esto se debe a que el AM, es completamente una técnica de procesamiento en estado sólido y por lo tanto las limitaciones impuestas por los diagramas de fase no aplican aquí.

El crecimiento del desarrollo de los materiales por AM se ha extendido desde la producción de fases amorfas, cuasicristales, materiales nanocristalinos, sistemas inmiscibles, aleaciones ligeras, molienda reactiva y más recientemente en la nanotecnología. Esta evolución claramente deja ver que esta técnica de síntesis de materiales avanzados tiene actualmente y tendrá mucho más importancia en el desarrollo de nuevas y novedosas fases del estado sólido, además, de contar con la gran ventaja de que puede ser aplicada industrialmente para la producción masiva de materiales.

### **II.1.3.-Función del aleado mecánico en la nanotecnología.**

Se considera que los siguientes puntos son de importancia primordial en el papel que juega esta técnica (AM) en la nanociencia.

- El costo de producción de nanotubos por aleado mecánico es más económico con respecto a otros métodos de obtención. La elevación en el costo de muchas técnicas, se debe a lo sofisticado de las mismas, por ejemplo el uso de láser, etc <sup>[62]</sup>.
- El AM podría llegar a ser una técnica en donde podrían generarse nanotubos a gran escala (o cantidades importantes), ya que esta técnica actualmente se utiliza para la producción masiva de materiales como Fe, acero, Cu, WC.
- La versatilidad o facilidad de ésta técnica para producir materiales avanzados permite con lujo de detalle el estudio de los mismos. Evaluar la posibilidad de producir

nanotubos de materiales que han sido ya producidos por técnicas más costosas y sofisticadas, permitirá en caso positivo un estudio más completo de los mismos. Así como ver la posibilidad de producir nanotubos de nuevos materiales que no se hayan producido.

- Evaluar las propiedades nanoestructurales de los nanotubos como función de los diferentes parámetros o variables del proceso. Por ejemplo, la forma o la estructura, dimensiones, así como el mecanismo de formación de los nanotubos.

- Explorar la posibilidad de formar nanotubos, o cambiar las características de ellos a partir de partículas metálicas que puedan catalizar la formación o posibles cambios, ya se ha determinado que partículas metálicas pueden ayudar como catalizadores en la formación.

- Otra alternativa es analizar el comportamiento que tienen los óxidos de los metales y óxidos de los elementos en cuestión u óxidos diferentes a estos por ejemplo,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en GaN o diferentes a este, ya que se ha determinado que los óxidos también actúan como catalizadores. Por técnicas más sofisticadas, permitirá en caso positivo un estudio más completo de los mismos.

#### **II.1.4.-Atributos del Aleado Mecánico.**

El aleado mecánico (AM) se ha desarrollado como una técnica alternativa a otras rutas de procesamiento de polvos, la cual es muy versátil en la preparación de diferentes composiciones químicas y estructuras cristalinas. Generalmente los materiales producidos por AM, presentan tamaños de cristal nanométricos lo cual mejora las propiedades en comparación con los materiales producidos por los métodos convencionales. Este método involucra condiciones fuera de equilibrio durante el procesamiento, lo cual permite obtener aleaciones que por otros métodos no podrían ser obtenidas. Otra de las ventajas de este procedimiento es la homogenización ocasionada por la continua mezcla de las partículas, lo que reduce la posibilidad de segregación química y asegura el control de la composición. Esto se debe a que el AM se considera como una fundición en frío y que comparada con la fundición en caliente evita las fronteras de grano. Por todas esas ventajas, actualmente el AM tiene mucho auge en la

producción de una diversidad de materiales avanzados, como se mencionó anteriormente.

#### **II.1.5.-El proceso de Aleado Mecánico.**

El proceso de AM comienza con la carga de la mezcla de polvos en un contenedor (vial) junto con los medios de molienda (bolas). Esta mezcla posteriormente se muele para reducir su longitud o tamaño durante un determinado tiempo hasta alcanzar un estado constante de composición. El polvo molido es consolidado en forma a granel y un posterior tratamiento térmico puede ser realizado para obtener la microestructura y características deseadas. Por lo tanto, se considera que en el AM se deben considerar algunos componentes importantes para el desarrollo del proceso como, las materias primas, el molino o tipo de molino, y las variables del proceso; las cuales serán descritas brevemente a continuación.

##### **II.1.5.1.-Materias Primas.**

Generalmente las materias primas usadas para el AM o MM son los polvos, los cuales son comercialmente puros y están disponibles en diferentes tamaños de partícula que se encuentran en el rango de 1-200  $\mu\text{m}$ . Se considera que el tamaño de partícula de los polvos no es muy crítico, ya que este disminuye exponencialmente con el tiempo alcanzando un valor pequeño de algunas micras solamente después de algunos minutos de molienda. También es importante mencionar que los polvos caen en varias categorías como; metales puros, aleaciones, polvos prealeados, compuestos de materiales refractarios, etc.

##### **II.1.5.2.-Tipos de Molinos.**

Existen diferentes molinos de bolas convencionales que realizan la molienda llamada de baja energía, en donde el molino se presenta de manera horizontal y es rotado a través de bandas, estos tipos de molinos son ampliamente utilizados de manera industrial, no solo en la fabricación de materiales sino también en el procesamiento de minerales. También existen molinos, llamados atricionadores en donde una flecha en posición axial agita bolas y material fuera de secuencia de rotación del contenedor del

molino. Por esta característica este tipo de molinos presentan mayores energías de coalición que los primeros y también son utilizados industrialmente. A nivel de laboratorio, actualmente son utilizados los molinos de alta energía, debido a que los tiempos de molienda experimentales se reducen importantemente. Entre estos, se encuentran el molino planetario y el vibratorio, este último efectivamente presenta un movimiento al azar en las tres direcciones (x, y, z) y es el que será utilizado durante el presente trabajo. Los diferentes equipos de molienda de alta energía experimentales, principalmente difieren en su capacidad, eficiencia de molienda y disposición o arreglo especial para realizar la molienda ya sea en frío o en caliente. Por lo que a continuación se da una descripción de los diversos tipos de molinos disponibles para el aleado mecánico.

#### **II.1.5.2.1.-Molino Vibratorio.**

Estos tipos de molinos muelen cerca de 4-20 gr., de polvo a la vez, y son comúnmente utilizados en laboratorios de investigación (figura II.1). Estos molinos son fabricados por SPEX CertPrep, Metuchen, NJ. Se considera que la variable principal del molino es el contenedor (vial), en el cual se deposita la muestra (polvos) para posteriormente ser molidos. Los contenedores son colocados en los brazos del molino, los cuales se mueven hacia adelante y hacia atrás varias miles de veces al minuto para generar la energía de la molienda. En donde la combinación de estos movimientos se describe en forma de una figura 8. Cada oscilación del contenedor ocasiona que las bolas golpeen o choquen contra la muestra y el extremo del vial produciendo la molienda y la mezcla de la misma. Además este tipo de molino tiene una velocidad de 1800 RPM que genera el movimiento de los brazos o soportes por lo que las velocidades del movimiento de las bolas es alto, en el orden de 5 m/s, y por consecuencia la fuerza de impacto de las bolas es grande. Por lo tanto estos molinos son considerados como de alta energía.



**Figura II.1.** Molino Vibratorio SPEX 8000-D Mixer/Mill.

### II.1.5.2.2.-Molino Planetario.

Otro tipo común, es el molino planetario de bolas (diseñado para pulverizar) en el cual algunos cientos de gramos de polvo pueden ser molidos a la vez (figura II.2). Estos son fabricados por Fritsch GmbH en Alemania. Este tipo de molino debe su nombre al movimiento similar de los planetas con el movimiento de los contenedores. Está constituido de un disco rotatorio y un mecanismo especial de manejo que hace rotar al vial alrededor de su propio eje. La fuerza centrífuga producida por los viales que giran alrededor de su propio eje y la producida por el disco rotatorio actúa sobre el contenido del vial, que contiene al material y las bolas para llevar a cabo el proceso de molienda.

La fuerza de molienda es obtenida a partir de que el disco rotatorio gira en sentido opuesto al eje que hace rotar a los viales, la fuerza centrífuga actúa en dirección opuesta en ambos mecanismos; lo cual genera que la molienda por las bolas se de alrededor de la pared del vial, por el efecto de la fricción del material que esta siendo molido. Sin embargo, se considera que la velocidad lineal de las bolas en este tipo de molino es más alta que en los molinos SPEX, mientras que la frecuencia de impactos es mucho mayor en los molinos SPEX. Por lo tanto, en comparación con los molinos SPEX, el planetario se considerar como un molino de baja energía.

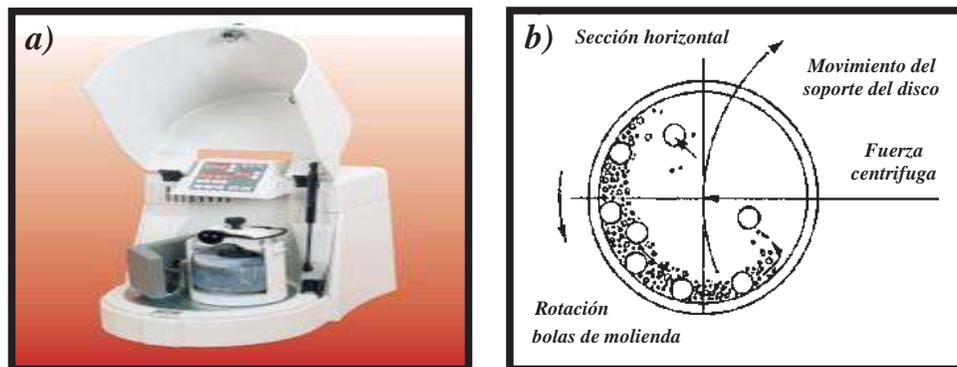


Figura II.2. a) Molino planetario Fritsch Pulverisette P-6 y b) Representación esquemática del movimiento de las bolas dentro del molino planetario.

### II.1.5.2.3.-Molino Atricionador.

Este molino consiste de un tambor horizontal que rota con bolas de tamaños pequeños. Mientras que el tambor rota las bolas caen en el polvo del material produciendo la molienda, mientras que el índice de molienda aumenta con la velocidad de la rotación.

A altas velocidades, sin embargo, la fuerza centrífuga que actúa sobre las bolas excede la fuerza de la gravedad, y las bolas tienden a fijarse a la pared del tambor. Los molinos atricionadores, consisten de un tambor vertical con una serie de propulsores que se encuentran dentro de este. En donde estos están fijos y colocados progresivamente y perpendicularmente el uno al otro, por lo que debido a los propulsores se energizan las bolas, causando la reducción de tamaño del polvo debido al impacto entre las bolas, entre las bolas y la pared del contenedor y entre las bolas, el eje del mezclador, y los propulsores. En donde los propulsores se hacen rotar por medio de un motor de gran energía y velocidad para alternadamente agitar las bolas en el interior del tambor y producir la molienda (figura II.3).

La capacidad de estos molinos es grande de cerca de 0.5 a 40 kg de polvos, los cuales pueden ser molidos a la vez; mientras que la velocidad del medio de molienda es mucho mas baja cerca de 0.5 m/s que en los molinos SPEX, por lo que son considerados como de baja energía. En este, el polvo a moler es colocado en un tanque fijo con los medios de molienda en donde posteriormente se produce una agitación a través de la rotación de un eje a una velocidad de 250 RPM ocasionando que los medios de molienda ejerzan tanto fuerzas de impacto como cortantes sobre el material.

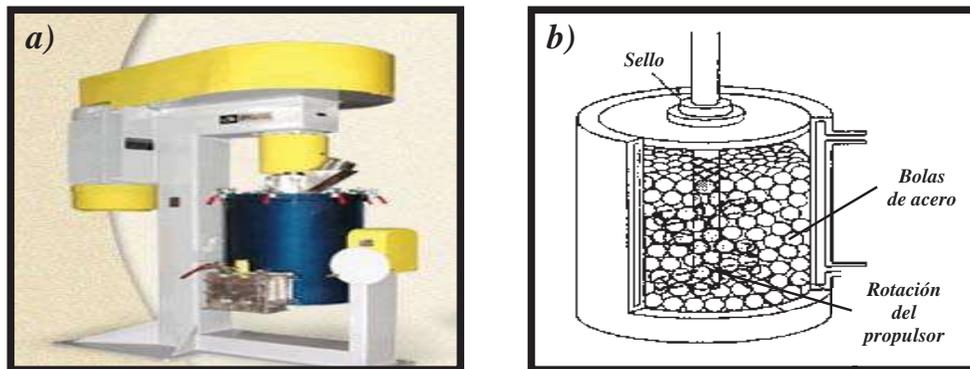
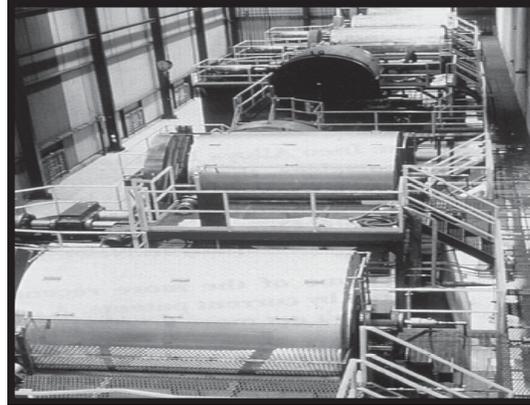


Figura II.3. a) Molino 1-S Atricionador. b) Sistema de rotación de los brazos en el eje del molino de bolas atricionador.

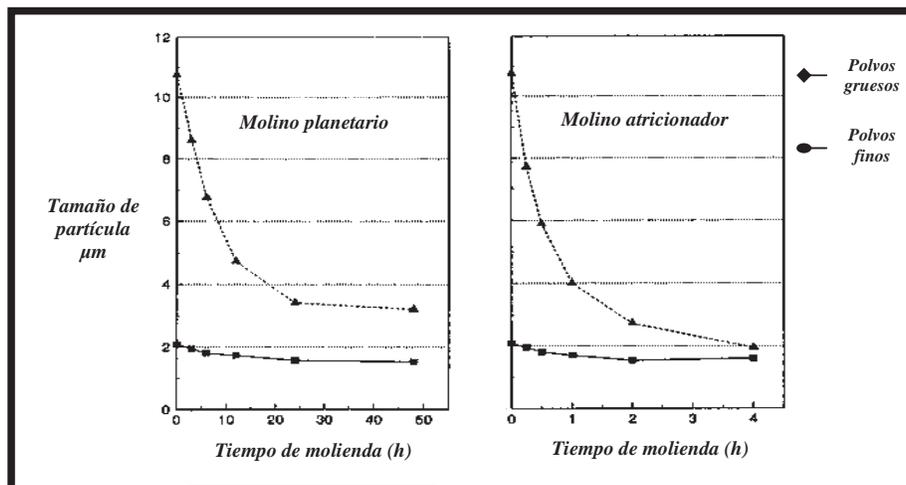
#### II.1.5.2.4.-Molinos Comerciales.

Sin embargo, también existen algunos molinos comerciales, aunque estos son mucho más grandes de tamaño que los molinos descritos anteriormente y pueden procesar varios cientos de libras de material a la vez (figura II.4). En este tipo de molinos el tiempo de molienda disminuye lo cual es debido al aumento en la energía del molino.



**Figura II.4.** Molino de bolas de producción comercial usado para el aleado/molienda mecánica.

Sin embargo, también se han desarrollado nuevos diseños de molinos en los últimos años para propósitos especializados, como molinos de barras, molinos vibratorios de campo, etc. Por otra parte, se sabe que los molinos vibratorios, es decir SPEX, son los que tienen la mayor eficiencia. Por lo tanto es muy importante la selección del tipo de molino dependiendo de lo que se requiera hacer. Ya que se ha divulgado que 20 minutos de molienda en un molino SPEX son equivalentes a 20 h de molienda en un molino de baja energía del tipo Invicta BX 920/2. En consecuencia se ha estimado que un proceso que tarda solo algunos minutos por ejemplo en un SPEX, puede tardar horas en un atricionador y algunos días en un molino comercial, esto dependiendo de la eficacia de los diversos molinos. En la siguiente figura II.5; se muestran los diferentes tiempos requeridos para alcanzar un tamaño de partícula específico durante el proceso de molienda en un molino de bolas planetario y un atricionador<sup>[5]</sup>.



**Figura II.5.** Tiempo requerido para alcanzar un tamaño de partícula similar durante la molienda de polvos de  $TiB_2$  en a) Molino de bolas planetario y b) Molino atricionador.

### **II.1.5.3.-Variables del Proceso.**

El aleado mecánico es un proceso complejo que implica la optimización de un número de variables para producir la fase y/o la microestructura deseada del producto. Entre los parámetros más importantes que tienen efecto en la constitución final del polvo se encuentran: tipo de molino, contenedor de molienda, velocidad de molienda, tiempo de molienda, así como tipo, tamaño y distribución de tamaño del medio de molienda; entre otras variables se encuentran relación peso de bola a peso de muestra, capacidad de carga del contenedor, atmósfera de molienda, agente de control del proceso y la temperatura de molienda. Aunque estas variables no son totalmente independientes; por ejemplo, el tiempo óptimo de molienda depende del tipo de molino, del tamaño del medio de molienda, de la temperatura de la molienda, de la relación de peso bolas a peso muestra, etc. Por lo que a continuación se describe el efecto de cada una de estas variables durante la etapa del proceso de molienda de los polvos.

#### **II.1.5.3.1-Tipo de Molino.**

Como ya se ha mencionado anteriormente hay un número de diversos tipos de molinos para llevar a cabo el AM. Estos molinos se diferencian por su capacidad, velocidad de operación, y de su capacidad de controlar la operación variando la temperatura de molienda y el grado de reducir al mínimo la contaminación de los polvos. En donde dependiendo del tipo de polvo, cantidad del polvo, y la constitución final requerida, se puede elegir un molino conveniente para llevar a cabo el AM. Sin embargo, los más comúnmente utilizados son: los molinos vibratorios SPEX que se utilizan para propósitos de investigación de aleación. Mientras que los molinos planetarios de bolas (Fritsch Pulverisette o atricionadores) se utilizan para producir cantidades grandes de polvos molidos; y finalmente los molinos especialmente diseñados se utilizan para usos específicos.

#### **II.1.5.3.2.-Contenedor de Molienda.**

Es muy importante el material usado para el contenedor de molienda debido al impacto del medio de molienda con las paredes internas de este mismo, ocasionando que un poco de material sea desprendido produciendo una contaminación que altere

químicamente el polvo. Si el material del contenedor de molienda es diferente al del polvo, es muy probable que los polvos se contaminen. Por otra parte, si los dos materiales son iguales, entonces la química puede ser alterada únicamente si no se toman las precauciones apropiadas de una cantidad adicional de algún elemento incorporado en el material (polvo). Algunos de los materiales usados son: acero endurecido, acero para herramienta, acero al cromo endurecido, acero templado, acero inoxidable, WC, y el acero de cojinete los cuales son los tipos más comunes de materiales usados para la fabricación de los contenedores de molienda. Sin embargo existen algunos otros materiales específicos que se utilizan para propósitos especiales; entre los cuales se incluyen: el cobre, titanio, corindón sinterizado, zirconia-ytria estabilizada (YSZ), zirconia+ytria parcialmente estabilizados, zafiro, ágata <sup>[13, 14]</sup>, porcelana dura,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  <sup>[15]</sup>, y Cu-Be <sup>[16, 17]</sup>. La forma del contenedor también parece ser importante, especialmente el diseño interno de este. Por lo que se han utilizado contenedores con terminación plana y redonda para los molinos SPEX. Determinando se que la mayor cantidad de aleación es encontrada en el contenedor de terminación plana que en la redonda <sup>[18]</sup>.

#### **II.1.5.3.3.-Velocidad de Molienda.**

Es fácil pensar que mientras más rápidamente gire o rote el molino más alto será la cantidad de energía suministrada a los polvos. Pero, dependiendo del diseño del molino hay ciertas limitaciones en la velocidad máxima que podría ser empleada. Por ejemplo, la bola convencional de un molino que aumenta la velocidad de rotación, incrementara su velocidad de acuerdo de cómo se muevan estas. Sobre una velocidad crítica, las bolas son fijadas a las paredes internas del contenedor y no caen para ejercer o producir la fuerza del impacto. Por lo tanto, la velocidad máxima debe ser justa debajo de este valor crítico de modo que las bolas caigan por debajo de la altura máxima para producir la energía máxima de la colisión. Otra limitación a la velocidad máxima de las altas velocidades (o intensidad de molienda), es la temperatura del contenedor que puede alcanzar un valor alto. Esto puede ser ventajoso, en algunos casos donde es requerida la difusión para promover la homogeneización y/o la aleación de los polvos. Pero, en algunos casos, este aumento de temperatura puede ser una desventaja, porque el aumento de la temperatura acelera el proceso de la transformación y da como resultado la descomposición de soluciones sólidas sobresaturadas u otras fases metaestables

formadas durante la molienda <sup>[19]</sup>. Además, las altas temperaturas generadas pueden también contaminar los polvos.

#### **II.1.5.3.4.-Tiempo de Molienda.**

Este es el parámetro más importante del proceso de molienda. Los tiempos requeridos varían dependiendo del tipo de molino usado, de la intensidad de molienda, de la relación peso bolas a peso muestra, y de la temperatura de molienda. Estos tiempos tienen que ser determinados para cada combinación de los parámetros anteriormente mencionados y para el sistema particular de polvo. Pero, debe ser observado que el aumento en la cantidad de la contaminación y la formación de algunas fases indeseables pueden ser formados si el polvo es molido por periodos de tiempos largos o prolongados. Por lo que se debe considerar el tiempo en el cual el polvo se muele hasta el grado de reducción deseada evitando un periodo de molienda mas largo.

#### **II.1.5.3.5.-Medios de Molienda.**

Generalmente estos son producidos de materiales como: acero endurecido, acero para herramienta, acero al cromo endurecido, acero templado, acero inoxidable, WC, y acero de cojinete, ya que son los tipos más comunes de materiales usados para la fabricación de los medios de molienda (bolas). La densidad del medio de molienda debe ser bastante alta de modo que las bolas creen bastante fuerza durante el impacto con el polvo. Sin embargo, como en el caso del contenedor de molienda, algunos materiales especiales se utilizan para la fabricación de los medios de molienda y éstos incluyen, el cobre, titanio, niobio, zirconia ( $ZrO_2$ ), ágata, zirconia-ytria estabilizada (YSZ), zirconia+ytria parcialmente estabilizados, zafiro, nitruro de silicio ( $Si_3N_4$ ), y Cu-Be. Aunque siempre es deseable o recomendable que sean tanto el contenedor como los medios de molienda del mismo material que el polvo que se pretende moler para evitar una posible contaminación. Por otro lado, el tamaño del medio de molienda también tiene una influencia considerable en la eficacia de la molienda. Generalmente se considera que un tamaño grande (y alta densidad) del medio de molienda es más útil, puesto que el peso más grande de las bolas transferirá más energía en el impacto a las partículas del polvo. Así, la constitución final del polvo depende del tamaño del medio de molienda usado.

Por lo que condiciones de molienda "suaves" (tamaños pequeños de las bolas, energías más bajas, y relaciones más bajas de peso bola a peso muestra) favorecen la amorfización o la formación de una fase metaestable. Se ha predicho que la más alta energía de las colisiones se obtiene si los medios de molienda utilizados son de diversos diámetros. Se considera que en las etapas iniciales de la molienda, el polvo que es molido se adhiere sobre la superficie del medio de molienda y soldado en frío. Esto es ventajoso ya que previene un excesivo desgaste del medio de molienda y también evita la contaminación del polvo debido al desgaste de los medios de molienda (bolas).

#### **II.1.5.3.6.-Relación peso bolas a peso muestra.**

La relación peso bolas a peso muestra (BPR), llamada a veces como relación de carga (CR), es una variable importante en el proceso de molienda. Esta ha sido variada desde un valor de 1:1 hasta 220:1, y se determinó que la relación 10:1 es la más utilizada para la molienda de polvos en molinos de capacidades pequeñas como los SPEX. Pero, sin embargo cuando la molienda se realiza en un molino de capacidad grande, como un atricionador, se usa una BPR más alta de hasta 50:1 o 100:1. La BPR tiene un efecto significativo en el tiempo requerido para la molienda ya que mientras más alto es la BPR más corto es el tiempo requerido para la formación de una aleación, compuesto, o simplemente la reducción del tamaño del material. Por otro lado, se considera que una alta BPR genera un aumento en la proporción del peso de las bolas, así como el aumento del número de colisiones por unidad de tiempo y por consecuencia una mayor transferencia de energía a las partículas de polvo. Sin embargo, también es posible que debido al aumento de energía más calor se está generando, y éste podría también cambiar la constitución del polvo. También es importante mencionar que la tendencia es, que condiciones "suaves" (es decir, valores bajos de BPR, velocidades bajas de rotación, etc.) producen fases metaestables, mientras que, las condiciones "duras" producen fases de equilibrio.

#### **II.1.5.3.7.-Exceso de llenado del Vial.**

La aleación entre las partículas del polvo ocurre debido a las fuerzas del impacto ejercidas en ellas, por lo que es necesario que haya bastante espacio para que las bolas y las partículas del polvo se muevan alrededor y libremente en el contenedor donde se

lleva acabo la molienda. Por lo tanto, la capacidad de la carga de polvos en el contenedor y de las bolas es importante. Si la cantidad de las bolas y del polvo es muy pequeña, entonces la cantidad de la producción también es muy pequeña. Por otra parte, si la cantidad es grande entonces no hay bastante espacio para que las bolas se muevan alrededor y así la energía del impacto es menor. Debido a esto se debe tener mucho cuidado para no sobre llenar el contenedor, el cual debe ser llenado aproximadamente en un 50 % del espacio de este y el resto se deja vacío.

#### **II.1.5.3.8.-Atmósfera de Molienda.**

El principal efecto de la atmósfera de molienda está en la contaminación del polvo. Por lo que se recomienda que los polvos se han molidos en aquellos contenedores donde se halla extraído o llenado de algún gas inerte como argón o helio. Se ha observado que el nitrógeno tiende a reaccionar con polvos metálicos por lo que no es recomendable para la prevención de la contaminación, a menos que se quiera producir nitruros. Mientras que se considera que el argón de alta pureza es el ambiente más importante para prevenir la oxidación y/o la contaminación del polvo; aunque la oxidación también se puede evitar o reducir al mínimo con la presencia de un ambiente de nitrógeno. Por otro lado se recomienda que tanto la carga como descarga de los polvos del contenedor, o incluso la molienda se realice dentro de una cámara de atmósfera controlada. Sin embargo, el tipo de atmósfera utilizada dependerá del propósito de la molienda (de lo que se quiera o pretenda obtener); por ejemplo, el nitrógeno y amoniaco se han utilizado para producir nitruros, el hidrógeno para generar hidruros, etc., por lo que es muy importante tener el cuidado necesario en la utilización de determinada atmósfera o gas inerte durante el proceso de molienda.

#### **II.1.5.3.9.-Agentes de Control del Proceso.**

Las partículas del polvo son soldadas una con otra en frío, especialmente si son dúctiles, debido a la deformación plástica que experimentan durante la molienda. Pero sin embargo, la aleación verdadera entre las partículas del polvo ocurre solamente cuando se mantiene el equilibrio entre la soldadura en frío y la fractura de las partículas. Un agente de control de proceso (PCA) (también llamado como lubricante o surfactante) se agrega a la mezcla del polvo durante la molienda para reducir el efecto

de la soldadura en frío. Los PCA pueden ser sólidos, líquidos, o gaseosos. Los PCA se fijan por adsorción en la superficie de las partículas del polvo y reducen al mínimo la soldadura en frío entre las partículas del polvo, y de tal manera inhiben la aglomeración. Los agentes tensoactivos (compuestos orgánicos) fijados por adsorción en superficies de la partícula interfieren en la soldadura en frío y bajan la tensión superficial del material sólido.

Una amplia gama de PCAs se han utilizado en la práctica en una proporción cerca de 1-5 % en peso de la carga total del polvo. Los más importantes PCAs incluyen, el ácido esteárico, el hexano, el metanol, y el etanol. Además, existen otros PCAs exóticos tales como sodio-1,2-bis-(dodecil carbonilo) etano-1-sulfonato, litio-1,2-bis-dodeciloxi carbonil sulfocianato, diodecil dimetil amonio acetato (DDAA), didocildimetil amonio bromuro (DDAB), trichlorotrifluoroetano, y otros tales como polietilen glicol, dodecano, etil acetato, ácido oxálico, ácido bórico, bórax, alúmina, y nitrato de aluminio también han sido utilizados. La mayoría de estos compuestos se descomponen durante la molienda, que pueden generar inclusiones y/o dispersiones sólidas en las partículas del polvo durante la molienda.

Por lo que los hidrocarburos, que contienen hidrógeno y carbón, y los carbohidratos que contienen también hidrógeno, carbón, y oxígeno pueden introducir estos elementos en las partículas del polvo, dando como resultado la formación de carburos y óxidos dispersos uniformemente en la matriz. Pero sin embargo estos no son necesariamente dañinos para el sistema de aleación puesto que pueden contribuir a la consolidación de la dispersión del material dando por resultado una resistencia y dureza más alta. Mientras que el hidrógeno se escapa como gas o se absorbe posteriormente en red del metal durante el calentamiento o la sinterización. También se ha comentado que PCAs afectan la formación final de la fase, cambiando los niveles de solubilidad sólida, así como la modificación del rango de la formación del cristal, y la alteración de los niveles de contaminación.

La naturaleza y la cantidad del PCA usado, así como el tipo de polvo molido determinaran el tamaño, forma, y la pureza final de las partículas del polvo. El uso de una cantidad más grande del PCA reduce normalmente el tamaño de partícula en un rango de magnitud de 2-3, lo cual fue reportado por Lu y Lai. Por lo que se considera que el uso de un PCA durante la molienda depende de la naturaleza del polvo que va

hacer usado y de la pureza del producto final deseado. Ya que la naturaleza y cantidad del PCA usado durante la molienda determinan el tamaño final de la partícula del polvo así como su producción. Se considera que una forma de determinar la eficacia del PCA es determinando la producción del polvo después del AM. Si la producción del polvo es alta, el PCA es eficaz. Mientras que, si la producción del polvo es baja, entonces la cantidad de PCA usado no es suficiente, o no es probablemente el PCA requerido. Debe observarse que no existen PCA universales; ya que se considera que la cantidad del PCA depende de: a) las características de la soldadura en frío de las partículas del polvo, b) del producto químico y de la estabilidad térmica del PCA, y c) de la cantidad del polvo y del medio de molienda usado. El tamaño de partícula del polvo tiende a aumentar si la proporción entre el peso del PCA y el polvo está debajo de un valor crítico, mientras que sobre este valor el tamaño de partícula tiende a disminuir.

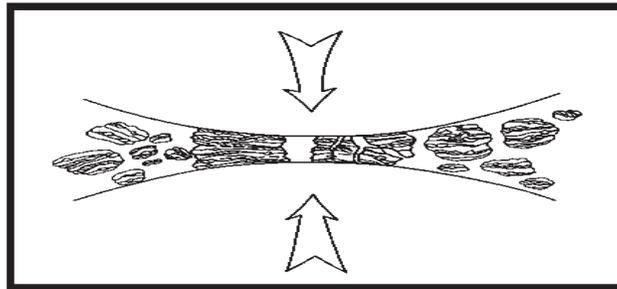
#### **II.1.5.3.10.-Temperatura de Molienda.**

La temperatura de molienda es otro factor importante en la decisión de la constitución final de los polvos. Ya que el proceso de difusión se involucra en la formación de aleaciones sin tomar en cuenta si el producto de la fase final es una solución sólida, un intermetálico, una nanoestructura o una fase amorfa. Se esperaría que la temperatura de molienda tuviera un efecto significativo en alguno de estos sistemas de aleación. Hay muy pocas investigaciones reportadas donde la temperatura de molienda se ha variado. Estas se realizaron por inmersión en nitrógeno líquido del contenedor o por calentamiento eléctrico del vial. Dichas investigaciones tuvieron como objetivo el estudio del efecto de la temperatura de molienda sobre la variación en los niveles de solubilidad sólida, o determinar si se formaban las fases amorfas o una estructura nanocristalina a diferente temperatura. Durante la formación de nanocristales, se reportó que el esfuerzo del material fue menor en una raíz cuadrada y el tamaño de grano creció para materiales molidos a altas temperaturas. El límite de solubilidad sólida fue reportado, que disminuye con el incremento de la temperatura.

#### **II.1.6.-Mecanismos del Aleado y Molienda Mecánica.**

Durante la molienda las partículas del polvo se aplanan, se soldan en frío, se fracturan y se soldan nuevamente. Siempre que choquen dos bolas de acero (o de otros

materiales), una cierta cantidad de polvo es atrapado entre ellas; como se muestra en la figura II.6. Típicamente, alrededor de 1000 partículas con un peso acumulado de cerca de 0.2 mg se atrapan durante cada colisión. La fuerza del impacto de la deformación plástica de las partículas de polvo produce el trabajo de endurecimiento y fractura. Las nuevas superficies creadas permiten a las partículas ser soldadas produciendo un aumento en el tamaño de la partícula. Puesto que en los primeros tiempos de molienda, las partículas son suaves (si estamos utilizando la combinación de material dúctil-dúctil o dúctil-frágil), su tendencia a soldar y formar partículas más grandes es más alta.



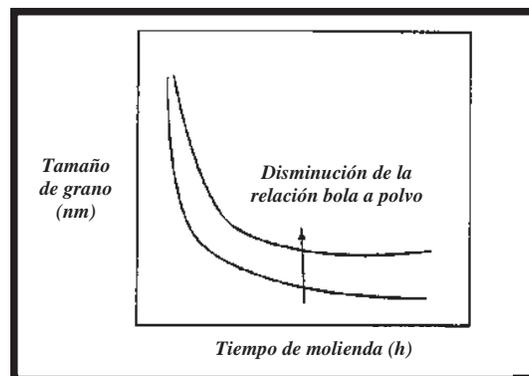
**Figura II.6.** Colisión entre bola-polvo-bola, de la mezcla de polvos durante el aleado mecánico.

Sin embargo un amplio rango de tamaños de partículas son obtenidas, en donde algunas son tan grandes como tres veces más que las partículas con las cuales se iniciaron. Las partículas compuestas en esta etapa pueden presentar una estructura con características que dependen o varían de las diferentes combinaciones de los componentes con los cuales se iniciaron. Los fragmentos generados por este mecanismo pueden continuar reduciendo su tamaño en ausencia de las fuertes fuerzas de aglomeración. En esta etapa, la tendencia a fracturar predomina sobre la soldadura en frío. Debido al impacto continuo de las bolas de molienda, la estructura de las partículas se refina constantemente, pero el tamaño de partícula continúa siendo igual. Por lo tanto, las disminuciones del espaciamiento de la capa intermedia y el número de capas en una partícula aumentan. Sin embargo, debe ser recordado que la eficacia de la reducción de tamaño de partícula es muy baja, cerca de 0.1% en un molino convencional.

La eficiencia puede ser un poco más alta en procesos de molienda de bolas de alta energía, pero sigue siendo menor de 1%. La energía restante se pierde sobre todo en forma de calor, pero una cantidad pequeña también se utiliza en la deformación elástica

y plástica de las partículas del polvo. Después de un cierto periodo de tiempo de molienda, se logra el equilibrio del estado estacionario cuando se alcanza el equilibrio entre el índice de la soldadura, que tiende a aumentar el tamaño medio de partícula y el índice de fractura, que tiende a disminuir el tamaño medio de partícula. Por lo que partículas más pequeñas pueden soportar la deformación sin fracturarse y tener que ser soldadas en pedazos más grandes, con una tendencia total a producir partículas muy grandes hacia un tamaño intermedio. Se considera que durante el AM/MM, se produce una alta deformación sobre las partículas. Lo cual es manifestado por la presencia de una variedad de defectos cristalinos tales como dislocaciones, vacantes y fallas de apilamiento. La presencia de esta estructura con defectos aumenta la difusividad de los elementos de soluto en la matriz. Además, las características microestructurales refinadas disminuyen las distancias de la difusión.

Los momentos específicos requeridos para producir una estructura dada en cualquier sistema son función del tamaño de partícula y de las características iniciales de los ingredientes así como del equipo específico utilizado para realizar la operación de AM/MM, además de los parámetros de funcionamiento del equipo. Pero, en la mayoría de los casos, el índice del refinamiento de la estructura interna (tamaño de partícula, tamaño de la cristalita, espaciamiento interplanar, etc.), es áspero, durante el tiempo logarítmico de la transformación y por lo tanto el tamaño de las partículas inicial es relativamente poco importante. Después de un periodo de tiempo, el espaciamiento laminar llega a ser generalmente pequeño y el tamaño de la cristalita se refina a dimensiones de un nanómetro ( $1 \text{ nm} = 10 \text{ m}^{-9}$  o  $10 \text{ \AA}$ ), (fig. II.7).



**Figura II.7.** Refinamiento y tamaños de grano de la partícula con el tiempo de molienda. La velocidad de refinamiento incrementa con una alta energía de molienda, con la relación peso bolas a peso muestra, con la baja temperatura, etc.

La facilidad con la cual los materiales nanoestructurados, se puede sintetizar es una razón por la cual el AM se ha empleado extensivamente para la producción de materiales nanocristalinos. Sin embargo, el aleado mecánico es posible realizarse bajo tres diferentes combinaciones de metales y/o aleaciones: a) dúctil-dúctil, b) dúctil-frágil y frágil-frágil. Desde su invención, una gran cantidad de investigadores han tratado de entender un mecanismo que sea capaz de optimizar y controlar el proceso de molienda sin embargo, se presentan algunos problemas incluyendo:

- La dinámica del medio de molienda.
- El cambio de la morfología y la microestructura de las partículas durante la molienda.
- Que factores afectan el proceso de molienda y su resultado final.
- Mecanismo de formación de la fase, tanto en materiales cristalinos, amorfos, intermetálicos y nanocristalinos.

Para realizar o presentar una descripción completa sobre la morfología de la partícula y evolución microestructural, Benjamín y Volin <sup>[11,20]</sup> utilizaron un sistema dúctil/dúctil de aleaciones Fe-Cr, durante el proceso de AM/MM. En donde ellos dividieron el proceso en cinco intervalos o etapas de tiempo, tal como se representa esquemáticamente en la figura II.8.

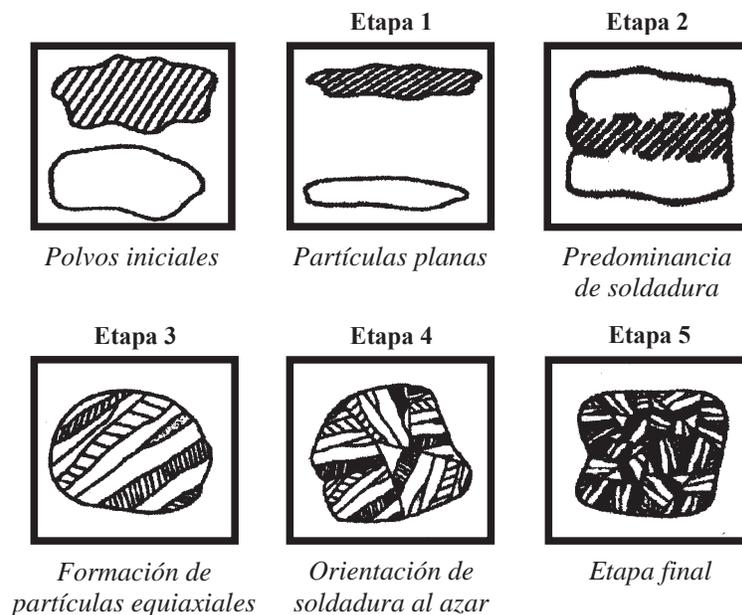


Figura II.8. Las 5 etapas del AM/MM descritas por Benjamín y Volin.

***Etapa Inicial:***

Esta involucra la mezcla, deformación, fractura y soldadura de las partículas del polvo. Esta etapa se ejemplifica por el desarrollo de partículas gruesas y finas de la carga de los polvos iniciales. En donde las partículas de polvo dentro de la fracción de partículas gruesas inicialmente son placas formadas por el aplanamiento de partículas equiaxiales y tienen el mismo volumen que las partículas de polvo iniciales. Hacia el final de la etapa, un incremento en el número de partículas compuestas con los diferentes ingredientes colocados en capas paralelas, también aparecen en la fracción de partículas gruesas. Mientras que las partículas de polvo finas son periódicamente equiaxiales y representan fragmentos de las partículas dentro de la mezcla iniciadora. La distribución del tamaño de los polvos no cambia drásticamente durante este periodo de tiempo y partículas de polvo y capas soldadas permanecen relativamente dúctiles. Debido a la naturaleza estadística del proceso, la dureza de las partículas es extensamente dispersa y hay una variación significativa en la morfología de las mismas.

***Etapa de predominio de soldadura:***

Durante este periodo, hay un incremento substancial en la cantidad relativa de la fracción de partículas gruesas mientras que la cantidad de partículas finas permanece igual. La fracción de partículas gruesas, exhibe un compuesto de estructura multicapa con láminas paralelas a la longitud axial. Las partículas finas permanecen elementales pero son ahora principalmente hojuelas. Estas partículas finas de polvo son probablemente piezas fracturadas de las orillas de las partículas gruesas que no son soldadas en frío para formar otra lámina. En esta etapa la dureza de las partículas muestra un incremento sustancial por encima de los polvos iniciadores puesto que casi todo el material ha sido deformado severamente.

***Etapa de formación de partículas equiaxiales:***

En esta se produce un decremento notable en la cantidad de partículas en forma de hojuelas largas, ya que se observa una tendencia hacia la formación de más partículas equiaxiales. Probablemente este es el resultado de un decremento significativo en la ductilidad de las partículas de polvo. El cambio en la estructura de las partículas de polvo finas, no obstante es mucho más notable. Esto es marcado por la desaparición virtual de los fragmentos de polvos elementales y la aparición de partículas compuestas

consistiendo de láminas paralelas de una estructura similar a la de los polvos gruesos. Esas partículas de polvo son originadas a partir de la fractura de partículas con estructura similar dentro de la fracción de partículas gruesas. En donde al mismo tiempo las partículas pequeñas elementales son principalmente capturadas por la soldadura de otras partículas.

***Etapas de inicio de la orientación aleatoria de la soldadura:***

Durante este periodo, el espaciamiento laminar decrece y las laminas llegan a ser enroscadas o jaspeadas en lugar de ser lineales. Hay una tendencia similar hacia el enroscamiento de las láminas en la fracción de polvos finos. La apariencia de la estructura del enroscamiento es debido a la soldadura junta de las partículas de polvo equiaxiales, sin ninguna preferencia a la orientación con los cuales ellos se sueldan. Durante esta etapa de procesamiento, hay un incremento continuo en la dureza de la partícula y decremento en la ductilidad, esto conduce a incrementar la tendencia a la fractura de la partícula.

***Etapas finales de procesamiento:***

Esta etapa es caracterizada por la creciente homogeneidad microestructural interna y refinamiento de todas las fracciones de tamaños de las partículas a tal grado que ya no pueden seguir alargándose óptimamente. Hay un equilibrio razonable entre las frecuencias de fracturas de la partícula y la soldadura, así, el promedio del tamaño de las partículas no cambia mucho durante esta etapa, ni la distribución en el tamaño de la partícula. Sin embargo, la microestructura interna de las partículas de polvo, se hace cada vez más fina.

Kuschke y Co.<sup>[21]</sup>, también investigaron este proceso de molienda de polvos del sistema dúctil/dúctil. En donde sus resultados al estudiar el sistema Ni<sub>3</sub>Al y Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> permitieron obtener una extensión significativa de los primeros acercamientos al tema, concluyendo que el proceso de molienda puede ser subdividido exclusivamente en tres periodos:

*Periodo 1:* ocurre solamente deformación plástica seguida por fractura y deformación de las partículas.

*Periodo 2:* ocurren eventos de soldadura, fractura y deformación plástica continua pero en decremento.

*Periodo 3:* se establece un equilibrio entre la fractura y la soldadura de partículas de polvo altamente endurecidos. La deformación plástica juega un papel despreciable.

Comparando los tres periodos de Kuschke <sup>[21]</sup> con los cinco periodos postulados por Benjamín y Volin puede ser visto que el primer periodo en el modelo de Kuschke corresponde al periodo inicial de Benjamín y Volin <sup>[20]</sup>. El periodo de predominancia de soldadura no se encuentra, ni la formación de partículas equiaxiales. Sin embargo, el periodo de orientación de la soldadura al azar y quizá el periodo de formación de partículas equiaxiales puede ser incluido en el periodo dos. El periodo de estado final de procesamiento de Benjamín y Volin puede ser comparado con el periodo tres postulado por Kuschke <sup>[21]</sup>.

### **II.1.7.-Aumento de la Temperatura Durante la Molienda.**

La intensa deformación mecánica experimentada por los polvos conduce a la generación de defectos cristalinos y se espera que se alcance el equilibrio entre la soldadura en frío y las operaciones de fractura entre las partículas del polvo afectando los cambios estructurales en el polvo. Otro parámetro importante, es la temperatura experimentada por el polvo durante la molienda, dependiente de la energía cinética de las bolas, que incluso puede determinar la naturaleza del producto final del polvo. Si la temperatura generada es alta, esta asociada con una alta difusividad (una alta movilidad atómica) la cual conduce el proceso dando por resultado la recuperación (y la recristalización). En este caso, una fase estable, es decir un intermetálico se formaría. Por otra parte, si la temperatura es baja, entonces la recuperación sería menor y una fase amorfa (o nanocristalina) se formaría. La temperatura de los polvos durante la molienda puede ser incrementada debido a dos diversas razones. En primer lugar, según lo mencionado anteriormente esto puede ser debido a la energía cinética producida por el medio de molienda. En segundo lugar, es posible que se deba a que los procesos exotérmicos que ocurren durante el proceso de molienda generan calor.

La temperatura macroscópica del contenedor (o del polvo) se ha medido con termopares en algunos casos. Una temperatura máxima de 40-42 °C fue registrada <sup>[22]</sup>

cuando los experimentos fueron realizados sin bolas en el contenedor; incluso con 13 bolas en un molino SPEX, en donde se observó que el aumento de la temperatura subió hasta 50 °C. Por lo que se concluyó que la mayoría del aumento de la temperatura proviene del motor y de los cojinetes del molino. Aunque algunos investigadores, sin embargo han reportado incrementos muy grandes de temperatura. En diversos experimentos se ha determinado como temperatura máxima 215 °C y la más común se encuentra sobre 100-120 °C. Pero debe tenerse en cuenta que estos aumentos de temperaturas son macroscópicos, por lo que se reconoce que las temperaturas (microscópicas) locales pueden ser muy altas, las cuales a menudo exceden los puntos de fusión de algunos de los metales o materiales componentes. Se considera que esta temperatura (microscópica) es muy difícil de medir durante la molienda debido a la naturaleza dinámica del proceso de molienda. Pero, estas temperaturas pueden ser estimadas usando los modelos apropiados, los cuales fueron propuestos por Schwarz y Koch <sup>[23]</sup>, Davis y Co. <sup>[24]</sup>, Maurice y Courtney <sup>[25]</sup>, Bhattacharya y Arzt <sup>[26]</sup>, o Magini y Co. <sup>[27]</sup>.

### **II.1.8.-Aplicaciones del Aleado Mecánico.**

La técnica de AM se ha utilizado para producir una variedad de materiales. La razón más importante de la invención y del desarrollo del proceso de AM fue la producción de óxidos dispersos (ODS) consolidados en materiales con finas partículas de  $Y_2O_3$  o  $ThO_2$  las cuales fueron dispersas uniformemente en una superaleación base hierro o níquel. A mediados de los ochentas, fue observado o determinado que el AM era también capaz de producir aleaciones totalmente de elementos que no son tan fáciles de formar por medios convencionales o imposibles a veces de preparar uniformemente, es decir elementos que son inmiscibles bajo condiciones de equilibrio. Las investigaciones han revelado que las fases metaestables tales como soluciones sólidas sobresaturadas, estructuras cristalinas fuera de equilibrio o fases cuasicristalinas intermedias y aleaciones amorfas pueden ser sintetizadas por el AM. Además, las nanoestructuras con un tamaño de grano de algunos nanómetros, típicamente  $< 100$  nm, también pueden ser producidas. Estas fases metaestables tienen combinaciones interesantes de características físicas, químicas, mecánicas y magnéticas por lo que se están explorando extensamente para usos potenciales. Aunque la técnica fue desarrollada originalmente para producir las superaleaciones ODS, la síntesis de una variedad de fases de aleación

han sido desarrolladas también, incluyendo soluciones sólidas, cuasicristalinas y fases intermetálicas cristalinas, así como fases amorfas que han estimulado el interés de investigaciones en años recientes sobre esta técnica.

### **II.1.9.- Materiales producidos por AM/MM.**

Generalmente los materiales aleados mecánicamente presentan excelentes propiedades mecánicas, por lo que el aleado mecánico se puede usar para la síntesis de una gran variedad de materiales incluyendo cerámicos, intermetálicos y compuestos. Además permite resolver muchas de las limitaciones de técnicas de aleación convencional, como la aleación de dos metales con diferentes puntos de fusión. También es una alternativa para otros métodos de procesamiento tal como la solidificación rápida y depositación física de vapor. Por lo que el aleado mecánico es considerado como una técnica muy útil para la obtención de materiales novedosos como: aleaciones ODS (de refuerzos de óxidos dispersos), materiales amorfos, soluciones sólidas extensas, compuestos intermetálicos, materiales nanoestructurados, materiales compuestos, cuasicristales, etc.

## **II.2.-NANOESTRUCTURAS**

### **II.2.1.- Nanotecnología (nanociencia).**

El padre de la "nanociencia", es considerado Richard Feynman <sup>[28]</sup>, por el premio Nóbel de Física, quién en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. En 1959, el gran físico escribió un artículo que analizaba cómo los ordenadores trabajando con átomos individuales podrían consumir poquísima energía y conseguir velocidades asombrosas. Tal como se predijo hace unos años por Charles Vest <sup>[29]</sup>, existe un gran consenso en que la nanotecnología, nos llevará a una segunda revolución industrial en el siglo XXI. Se considera que la historia de la nanociencia (nanotecnología) comenzó, como muchas otras grandes y brillantes ideas de la segunda mitad del siglo XX, a partir de una conferencia impartida por el profesor R.P. Feynman titulada "There's Plenty of Room at the Bottom" <sup>[28]</sup>. Se presentaron numerosos avances para muchas industrias y nuevos materiales con propiedades extraordinarias (desarrollar materiales más fuertes que el acero pero con solamente diez

por ciento de peso), nuevas aplicaciones informáticas con componentes increíblemente más rápidos o sensores moleculares capaces de detectar y destruir células cancerígenas en las partes más delicadas del cuerpo humano como el cerebro, entre otras muchas aplicaciones. Por lo que se considera que muchos progresos de la nanociencia estarán entre los grandes avances tecnológicos que cambiarán el mundo. Aunque los beneficios de esta tecnología están a años de llegar al público, los científicos esperan que la nanotecnología o manipulación de átomos, lleven muchas ventajas a la medicina, la electrónica y en los métodos de fabricación. Desde ayudar a dar diagnósticos sobre enfermedades con más precisión, hasta mantener a los ordenadores funcionando sin problemas.

El prefijo "nano" identifica el orden de escala de  $10^{-9}$ m, en dimensiones espaciales significa estar únicamente un orden de magnitud por encima de las dimensiones típicas de los diámetros atómicos,  $1\text{Å}$  ( $10^{-10}$ m). Esto es, 1 nanómetro = 0.000000001 metros, o bien un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro, o millonésima parte de un milímetro y un milímetro = 1, 000,000 nanómetros. La nanotecnología se define como la investigación y el desarrollo de tecnología en los niveles atómicos, moleculares o macromoleculares, en el rango de escalas de longitud de aproximadamente 1 a 100 nanómetros, que proporciona una comprensión fundamental de fenómenos y materiales en la nanoescala, para poder crear y usar estructuras, dispositivos y sistemas que tienen propiedades y funciones nuevas como consecuencia de la disminución de tamaño. Sin embargo se ha planteado otra definición mas acertada sobre la nanotecnología la cual dice que es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nano escala y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nano escala <sup>[30]</sup>. Por otro lado se ha considerado que los cambios más importantes no derivan de la mera reducción de las dimensiones, sino de la aparición de nuevas propiedades intrínsecas de la escala atómica, como el confinamiento de los electrones, el papel preponderante de las superficies e interfaces, y en general toda la fenomenología que predice la física cuántica. La capacidad de manipulación de la materia en esta escala, abre nuevas posibilidades en el campo de la ciencia de los nuevos materiales y la construcción de máquinas moleculares. A continuación se muestra la figura II.9; en donde se observa que la nanociencia esta relacionada con estructuras que van desde tamaños de los virus hasta dimensiones moleculares.

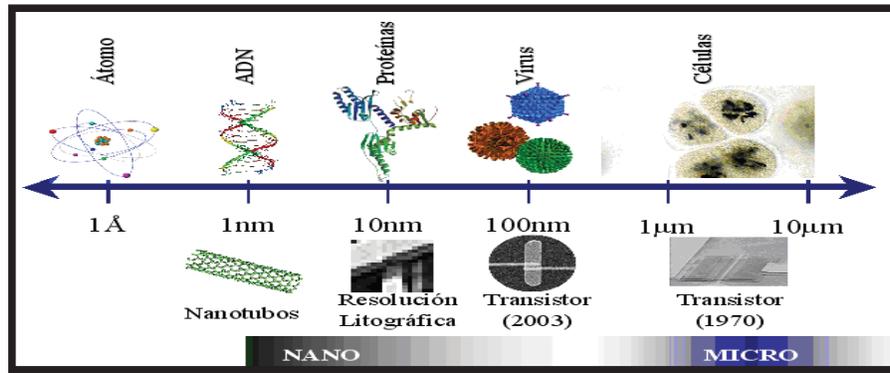


Figura II.9. Comparación dimensional por debajo de la resolución humana de las estructuras naturales y manufacturadas.

Se considera que los fenómenos físicos que confieren a las nanoestructuras nuevas propiedades, son derivadas principalmente por los efectos cuánticos, y de superficie que son manifestados en estas dimensiones. Se considera que si se comparan las propiedades de una estructura, dependientes de su volumen, con las que son proporcionales a su superficie, se observara que las ultimas, serán las dominantes a esta escala, por lo que se ha considerado que se habla de materiales bidimensionales. En seguida se muestra la tabla II.1, en donde se mencionan los trabajos más relevantes asociados con esta técnica o ciencia.

Tabla II.1. Trabajos relevantes de la nanociencia.

1959	Conferencia de Richard P. Feynman' en Caltech en la que propone la manipulación átomo a átomo, ya que no contradice ninguna ley física.
1981	Se publica el primer artículo sobre nanotecnología escrito por Eric Drexler. Cinco años después publicó un libro con teorías que revolucionaron la nanotecnología.
1986	Se establece el instituto Foresight para el desarrollo y la promoción de las nanotecnologías, promoviendo muchos congresos en el área.
1991	Sumio Iijima descubre los Buckminster fullerenos tubulares o nanotubos de carbono.
1993	Se obtiene una mezcla natural de nanotubos.
1996	Richard Smalley desarrolla un método para producir nanotubos de diámetros uniformes.
1997	Se funda la primera compañía nanotecnológica, Zyvex.
1999	Mark Reed y James M. Tour crean el conmutador computacional de escala molecular en una molécula aislada.
2000	Investigadores en la Rice University desarrollan técnicas para crear nanotubos sobre estructuras rígidas.
2000	El Presidente Clinton aporta 497 millones de dólares a la National Nanotechnology Initiative.
2001	Investigadores de IBM desarrollan un método para crecer nanotubos.

También es importante mencionar las áreas de conocimiento que están involucradas en este nuevo campo científico y tecnológico que lo sitúan como una ciencia emergente. Por lo que se considera que la nanociencia está involucrada con las áreas que se muestran en la siguiente figura II.10.

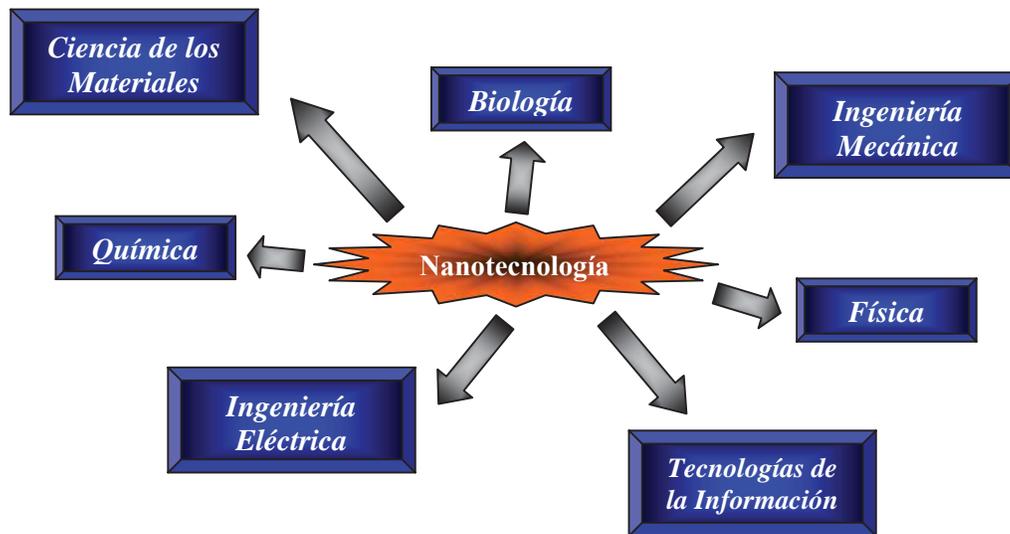


Figura II.10. Áreas involucradas con el estudio de la nanociencia.

### II.2.2.- Nanoestructuras.

Después del reconocimiento de la creación de nuevos materiales y dispositivos a partir de constituyentes a nanoescala se descubrió, que se puede tener acceso a nuevas propiedades y funcionalidades, por lo que el campo de la ciencia y tecnología de las nanoestructuras ha estado creciendo rápidamente en los últimos años. La base de este campo es cualquier tipo de material (metal, cerámico, polímero, semiconductor, vidrio, compuestos, etc.) creado con componentes de nanoescala (agregados moleculares o nanopartículas, nanotubos, nanocapas, etc.) que a su vez se sintetizan a partir de átomos o moléculas <sup>[31]</sup>. Por lo que se deben fabricar métodos de caracterización física, visualización y análisis químico, con resolución en escalas cada vez más finas, ya que se requiere de manipular la materia a escalas muy pequeñas y desarrollar métodos de computación y modelado para predecir los resultados.

Una nanoestructura es una partícula de tamaño nanométrico que típicamente forma morfologías tubulares o esféricas. Se considera que una nanoestructura es mil veces más pequeña que una estructura típica de la tecnología moderna (microtecnología). Se considera que las nanoestructuras presentan propiedades interesantes debido al

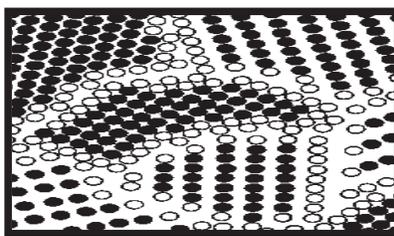
confinamiento de los electrones en estas estructuras tan pequeñas. Además, como una apreciable fracción de la función electrónica de onda, reside fuera de la extensión física de las nanoestructuras, los defectos llegan a ser más importantes cuando el tamaño disminuye. Un tema fundamental es que los constituyentes básicos de escala nanométrica, imparten nuevas propiedades y funcionalidades a las nanoestructuras que se forman con ellos, imposibles de obtener con materiales convencionales. Cada propiedad física tiene una escala crítica de longitud y si un constituyente básico se hace menor que esta escala, la propiedad física comienza a cambiar.

También es necesario preocuparse por la estabilidad térmica, química y estructural de los materiales nanoestructurados y los dispositivos que se realicen con ellos, para resistir las condiciones de temperatura y entorno químico en que han de funcionar. Asimismo, la comercialización y uso de materiales nanoestructurados requerirá mejoras en el control estadístico de procesos, para garantizar la reproducibilidad y producción a gran escala de los resultados de laboratorio. Por tanto, los mayores desafíos en este campo son el control de síntesis en tamaño crítico y la formación de agregados y la estabilidad térmica, química y estructural a largo plazo, en materiales que consigan alta selectividad y alta funcionalidad. Las nanoestructuras comprenden en su mayoría a diferentes formas y simetrías a nivel nanométrico. Desde hace varias décadas teóricamente (modelaciones) se han encontrado propiedades muy importantes y ahora se pueden sintetizar estas nanoestructuras para aplicación en la nanotecnología.

### **II.2.3.-Materiales Nanoestructurados.**

Los materiales nanocristalinos son materiales monofásicos o polifásicos, en donde su tamaño cristalino está en el orden de algunos nanómetros (típicamente 1-100) por lo menos en una dimensión. Debido al tamaño extremadamente pequeño de los granos, una fracción grande de los átomos, en estos materiales está situada en los límites de grano (fig. II.11) y el material exhibe así combinaciones realzadas de características físicas, mecánicas, y magnéticas (comparadas con un material de tamaño de grano más convencional, es decir, > 1 micra).

Se considera que los materiales nanocristalinos muestran un aumento en resistencia, dureza, difusión y por lo tanto la reducción de tiempos de sinterización para la compactación del polvo.



*Figura II.11. Esquema del ordenamiento equiaxial de los átomos en un metal nanocristalino.*

Existe una serie de artículos y publicaciones en donde se detallan más a fondo las características y usos de estos materiales [32, 33, 34, 35]. Los materiales nanocristalinos han sido sintetizados por varias técnicas en fase vapor (condensación de gas inerte), en fase líquida (electrodeposición, solidificación rápida) y en estado sólido (atricionador mecánico). La ventaja de usar el AM para la síntesis de materiales nanocristalinos es su capacidad de producir grandes cantidades de estos materiales, además de que se producen en un equipo simple en estado sólido y a temperatura ambiente. La primera publicación relacionada con un material nanoestructurado sintetizado por AM fue realizada por Thompson y Politis en 1987 [36], aunque la mención específica de la formación de “las estructuras cristalinas producidas en el orden del nanómetro por la técnica de aleado mecánico” fue determinada en colaboración con Shingu y Co. en 1988 [37].

Por otro lado se cree o considera que tamaños de grano con dimensiones en el orden del nanómetro se han observado en casi todos los metales puros, intermetálicos y aleaciones que han sido sometidos al proceso de AM (si continúan siendo cristalinos). A pesar de esto, no hay muchas investigaciones que expliquen el porque y como los granos clasificados como nanométricos se obtienen en estos materiales. Hellstern y Co. [38], han descrito el mecanismo de la formación de nanoestructuras por AM/MM. Lo cual ha sido observado por TEM de alta resolución, divulgando que en los primeros tiempos o periodos del AM bandas de conducción son observadas debido a las grandes deformaciones experimentadas durante el AM. En donde estas contienen una alta densidad de dislocación, que tienen típicamente un ancho aproximadamente de 0.5 - 1  $\mu\text{m}$ . Si se continua la molienda, se aumentan las bandas atómicas como medios de tensión debido al aumento de la densidad de dislocación y en cierta forma también a la densidad de dislocación dentro de estas regiones altamente filtradas, los cristales se desintegran en subgranos los cuales son separados por límites de grano de ángulo bajo. Lo cual ocasiona una disminución de la tensión de la red cristalina.

En la transformación posterior, ocurre la deformación de las bandas de conducción localizadas en las partes del material en ausencia de esfuerzos. El tamaño de grano disminuye constantemente y las bandas se unen. Los límites de grano de ángulos pequeños son substituidos por límites de grano de ángulos más grandes, implicando la rotación del grano, según lo reflejado por la ausencia de la textura en los patrones de difracción de electrones y la orientación al azar de los granos observados en las franjas del enrejado de las micrografías de alta resolución de electrones. En consecuencia, se forman granos nanocristalinos de dislocaciones independientes. Li y Co. [39], también han propuesto un modelo para el refinamiento del tamaño de grano durante la molienda por bolas y notaron que el tamaño de grano en los primeros tiempos de la molienda sigue la siguiente relación:

$$d = Kt^{-2/3}$$

donde  $d$  es el tamaño de grano,  $t$  es el tiempo y  $K$  es una constante. El tamaño de grano mínimo obtenido por la molienda es determinado por la relación entre la deformación plástica generada por el movimiento de las dislocaciones y el comportamiento de la recuperación y de la recristalización del material [40, 41] en donde este equilibrio da un límite de tamaño de grano mas bajo de metales y de aleaciones puras. El tamaño de grano mínimo,  $d_{min}$ , obtenido por la MM fue encontrado por la variación inversa con el punto de fusión del Al, Ag, Cu, y Ni, (que tienen una estructura fcc) [40] y directamente con la energía de las fallas de apilamiento. Sin embargo, datos de metales bcc y hcp, como también de intermetálicos, formados con metales fcc (con relativo bajo punto de fusión) están incluidos, es decir, únicamente metales fcc con un punto de fusión relativamente bajo mostraron esta clara dependencia inversa del tamaño de grano mínimo con el punto de fusión [32].

El tamaño de grano mínimo es virtualmente independiente del punto de fusión para el hcp, bcc, y otros metales fcc con altos puntos de fusión. Para estos elementos, parece que el  $d_{min}$  está en función del siguiente orden: fcc < bcc < hcp. Considerando un número de variables del proceso (método para determinar el tamaño de grano, intensidad de molienda, temperatura de molienda, efectos de aleación, contaminación, etc.), pueden influenciar en el tamaño del grano mínimo alcanzado, por lo que se requieren de sistemáticas investigaciones relacionadas a la explicación de estas variables.

Varios nanocompositos también han sido sintetizados por AM. Así como también nanocompositos se han obtenido cuando fases amorfas producidas por AM/MM son cristalizadas a temperaturas relativamente bajas. Una cualidad importante de estos nanocompositos está en la prevención o reducción del crecimiento del grano hasta temperaturas muy altas. El reforzamiento de Cu y Mg con  $Al_2O_3$  previene el crecimiento del grano hasta el punto de fusión de los metales. Por otra parte aleaciones en forma nanocrystalina pueden tener características mucho más altas de absorción de hidrogeno a baja temperatura con respecto a granos gruesos policristalinos. Estos materiales no son también sensitivos a la exposición del aire. Por lo que un gran número de publicaciones describen la síntesis, características y usos de los materiales nanocrystalinos procesados por AM/MM, ref. [35].

#### **II.2.4.- Áreas de investigación de la ciencia nanoescala.**

Es muy importante determinar y conocer la orientación práctica en donde se utilizaran las nanoestructuras y con esto poner en marcha la nanofabricación de diversos materiales que se relacionaría con las siguientes áreas de investigación y desarrollo.

##### *II.2.4.1.- Nanoelectrónica.*

Se considera como la ciencia relacionada con el diseño de componentes con el propósito de obtener dispositivos electrónicos y computadoras más pequeñas con mejores características permitiendo que sean más rápidas y potentes, entre otras muchas propiedades interesantes.

##### *II.2.4.2.- Nanobiotecnología.*

Es la combinación de ingeniería y biología con aplicaciones orientadas a la medicina y a la obtención de nuevos materiales de inspiración biológica ya que es considerada como una rama de la nanotecnología basada en el uso de estructuras biológicas tales como las proteínas ATP's, DNA, etc.

##### *II.2.4.3.- Nanomateriales.*

Esta ciencia esta enfocada en la producción de materiales a nanoescala o nanoestructurados mediante el control preciso de la morfología de sustancias y partículas, con características estructurales de una dimensión entre 1-100 nanómetros

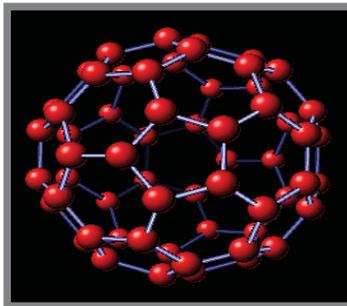
con un enfoque que es una aproximación desde abajo hacia arriba a las estructuras y efectos funcionales de forma que la construcción de bloques de materiales sean diseñados y ensamblados de forma controlada.

### **II.2.5.-Tecnologías de la ciencia de nanoescala.**

Cabe destacar que a través del desarrollo de la ciencia a nanoescala se han podido obtener una gran variedad de tecnologías (dispositivos), que podrían tener propiedades y características muy prometedoras e interesantes, por lo que a continuación serán mencionadas las principales o más importantes.

#### *II.2.5.1.- Fullerenos.*

Son microagregados (o macro moléculas) que están formados por estructuras poliédricas cerradas en las que los átomos forman anillos pentagonales y hexagonales. Aunque también son considerados como moléculas de carbón compuestas por 60 átomos ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{240}$ ,  $C_{540}$  ...) en forma de una esfera. A partir del descubrimiento de estos microagregados se demostró que era posible obtener nuevas formas de estructuras, las cuales serían miles de millones más pequeñas que las que conocemos comúnmente. A continuación en la figura II.12, se muestra un  $C_{60}$ .



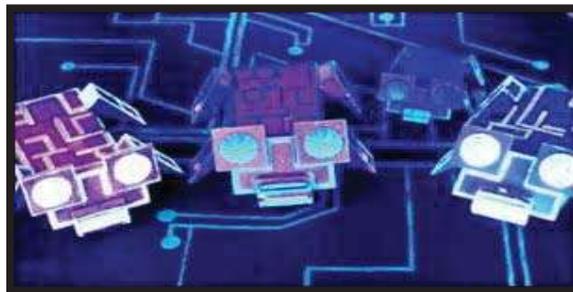
**Figura II.12.** Estructura característica del Fullereno ( $C_{60}$ ).

Además se considera que estas estructuras son mucho más abundantes de lo que pensamos, incluso es posible que sean más abundantes que el grafito y el diamante; los podemos hallar en el humo y el hollín de combustiones, los hallamos al estudiar las estrellas y el espacio interestelar, o bien en las capas terrestres que nos muestran las eras geológicas del planeta, también se han hallado fullerenos en los meteoritos que caen a la tierra. Últimos estudios también señalan que cada organismo vivo presenta cierta cantidad de fullerenos en su composición, todos estos hechos, nos dan una noción del

extenso campo de estudio y de las numerosas líneas de investigación que pueden nacer alrededor del estudio de los fullerenos.

#### II.2.5.2.- Nanorobots.

Un nanorobot es un dispositivo en el rango de dimensiones de la nanoescala, diseñado para realizar una tarea repetidamente y con alta precisión. Se distinguen dos tipos: el llamado robot insecto y el robot autónomo. Este último incorpora un microordenador propio que le permite operar autónomamente. El robot insecto es un elemento de un conjunto de dispositivos idénticos, controlados por un único ordenador central, tiene especial interés en el campo de la medicina. Se especula con la posibilidad de utilizar colonias de robots con las mismas funciones que el sistema inmunológico, buscar y destruir específicamente, bacterias, virus y otros agentes infecciosos. Asimismo, pueden servir como herramientas para ensamblar sistemas a muy pequeña escala, en los que se requiera manipulación a escala atómica. Los nanorobots solucionarían el problema del posicionamiento, es decir, situar y mantener en la ubicación correcta piezas de tamaño molecular. A continuación se muestra un nanorobot (MEMS, microelectronic mechanical systems) en la siguiente figura.

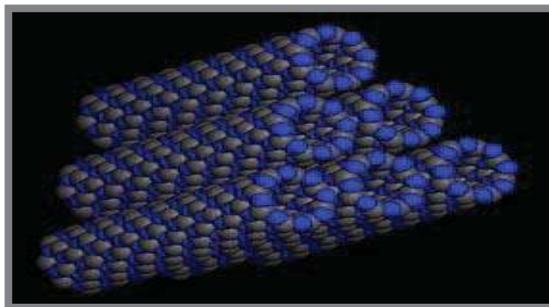


*Figura II.13. Imagen de un nanorobot MEMS.*

#### II.2.5.3.- Nanotubos.

Los nanotubos fueron descubiertos por S. Iijima en 1991, su estructura es semejante a una lámina enrollada que forma un cilindro de diámetro en la escala de los nanómetros como se puede observar en la figura II.14. Dependiendo de la dirección de la hélice poseen diferentes propiedades eléctricas, pueden ser aislantes, conductores como el cobre o semiconductores. Tienen una conductividad térmica tan alta como el diamante y una resistencia mecánica cien veces superior al acero con la sexta parte de su peso. Una de sus características más interesante es su capacidad de emisión de electrones que les permite ser la futura alternativa a los cristales líquidos utilizados en las pantallas planas,

con los nanotubos podrán obtenerse pantallas del espesor de una hoja de papel y con la misma flexibilidad que ésta.



*Figura II.14. Arreglo de los átomos en la estructura de un Nanotubo de BN.*

En el campo de la tecnología de la energía, el futuro del hidrógeno como fuente de energía depende en gran medida del desarrollo de los nanotubos, estos pueden transportar moléculas en su interior como una esponja. Esta es la manera, actualmente conocida, más segura y eficiente para transportar el hidrógeno. Otro campo importante de aplicación es en la nanoelectrónica, con la finalidad de construir todo tipo de dispositivos. Esta área tecnológica se encuentra muy desarrollada y ya se han obtenido transistores basados en nanotubos de carbono y conexiones eléctricas por las que circulan controladamente electrones de manera individual.

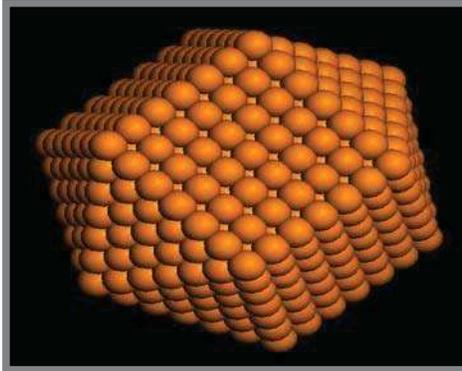
#### *II.2.5.4.- Otros materiales.*

Obtener materiales con propiedades físicas y químicas "a la carta", ha sido uno de los grandes retos de la ciencia de los materiales. Cerámicos dúctiles, metales aislantes, toda una variedad de nuevas propiedades y propiedades híbridas y controladas, que permitirán disponer del material más adecuado para una aplicación específica. Por lo que puede establecerse una clasificación de nanomateriales en función del tipo de elementos estructurales que los componen, así de esta manera se distinguen los siguientes:

##### *II.2.5.4.1.- Nanopartículas.*

Las nanopartículas exhiben la absorción óptica a unas longitudes de onda muy específicas, en función de su tamaño. Este efecto puede ser explotado para fabricar sensores ópticos extremadamente precisos en el rango que va del infrarrojo hasta el ultravioleta, planeándose extender este rango a otras longitudes de onda. Entre sus aplicaciones se encuentran en: biocerámicas, optoelectrónica, almacenamiento gaseoso,

reactores de catálisis, baterías, membranas filtradoras. En la figura II.15, se muestra el ejemplo de una nanopartícula.



*Figura II.15. Imagen de la estructura de una nanopartícula de plata (Ag).*

#### *II.2.5.4.2.- Nanocompositos.*

Se identifican como materiales compuestos en parte o en su totalidad por diferentes nanopartículas o nanofases. Se obtienen nuevas propiedades mecánicas como la superdureza, menor coeficiente de fricción o la elasticidad en materiales que antes estaban desprovistos de estas, como por ejemplo en cerámicas. Otro tipo de propiedades (ópticas, eléctricas o magnéticas) también pueden ser añadidas o mejoradas. Es una aproximación prometedora para obtener materiales con memoria de forma; que podrían ser utilizadas como sensores, biomateriales, adhesivos, baterías, pigmentos.

#### *II.2.5.4.3.- Nanocapas.*

Son materiales con capas de recubrimiento donde una o varias tienen un espesor de nanómetros. Propiedades como un aumento de la resistencia a la abrasión, a la corrosión, dureza, proporcionan nuevas aplicaciones y extender los regímenes de operación.

#### *II.2.5.4.4.- Materiales estructurados.*

El crecimiento controlado de un material para conseguir una determinada estructura topológica permite variar sus propiedades ópticas, por ejemplo para superficies antireflectivas, propiedades catalíticas o su superficie mecánica de contacto, por ejemplo, puede estar provista de microporos en los cuales pueden acumularse reservas de lubricantes.

#### II.2.5.4.5.- Polímeros de moléculas orgánicas.

Su aplicación está centrada en los materiales con propiedades de absorción y emisiones controladas de luz. Tienen la ventaja de ser fácilmente manufacturables.

#### II.2.5.4.6.- Cristales líquidos poliméricos.

Los cristales líquidos constan de un fluido compuesto por moléculas alargadas que tienen la propiedad de ordenarse como un cristal ante la polarización eléctrica del medio, basados en el efecto de birrefringencia y se utilizan en el campo de la instrumentación científica, para la fabricación de componentes ópticos, así como en objetos más cotidianos como calculadoras, relojes, ordenadores personales, televisores o en aplicaciones tan dispares como los cosméticos o tejidos resistentes al fuego. A continuación se muestra una microfotografía de un cristal líquido.

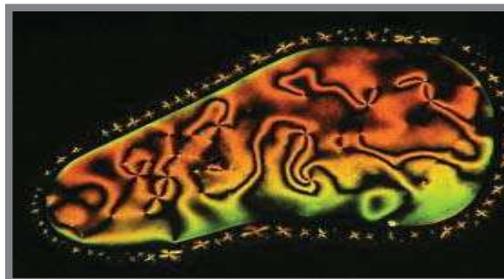


Figura II.16. Cristal líquido nemático.

Por lo que como resultado de todos estos diferentes tipos de dispositivos o nanomateriales podría obtenerse que toda la información acumulada en todos los libros del mundo pudieran ser escritos en un área de material de 0.0002 mm de ancho; lo cual fue descrito o mencionado por Richard Feynman. Sin embargo, todavía no hay productos de consumo (al menos de forma evidente, aunque hay sospechas de que una conocida marca mundial de automóviles utiliza nanomateriales en los procesos anticorrosivos y la pintura de la carrocería de sus automóviles, con la finalidad de obtener diferentes efectos cromáticos, aunque no ha sido reportado para no dar pistas a la competencia) pero su futuro desarrollo industrial promete inundar todas las áreas de producción.

#### II.2.6.- Nanoestructuras de nitruro de boro.

Se considera que estas nanoestructuras son más fuertes que el acero; las cuales podrían ser utilizadas como capas duras en los engranajes o como capas externas resistentes a la

oxidación en las ventanas de los aviones. Por lo que los nuevos compuestos extremadamente duraderos se pueden desarrollar con estas nanoestructuras. Esto es debido a que las nanoestructuras de BN presenta una sola pared hexagonal gruesa de un átomo de boro y nitrógeno.

## ***II.3.-NANOTUBOS DE NITRURO DE BORO***

### ***II.3.1.- Nitruro de boro.***

El nitruro de boro es un material compuesto binario del boro que consiste de proporciones iguales de boro y nitrógeno y es considerado como un cerámico que presenta dos formas alotrópicas o cristalinas, las cuales son similares a las del carbón ya que el boro y el nitrógeno son vecinos del carbón en la tabla periódica y los radios atómicos de estos son muy similares a los del carbón. Por lo que el nitruro de boro y el carbón presentan semejanzas en su estructura cristalina. De la misma manera como se sabe el carbón existe en forma de grafito y diamante, mientras que el BN puede ser sintetizado en forma hexagonal o cúbica. El nitruro de boro hexagonal (h-BN) fue preparado por primera vez por Balmain a mitad del siglo 19th <sup>[48]</sup>.

#### *II.3.1.1.- Estructura cristalina.*

El nitruro de boro cristaliza en dos estructuras alotrópicas que son;)  $\alpha$ -BN hexagonal (grafito) y  $\beta$ -BN cúbica (diamante). Para evitar confusión, se usara el término (h-BN) para denotar solamente la modificación hexagonal. Se considera que el BN hexagonal es el equivalente a la estructura del grafito y tiene características excelentes de lubricación y no es mojado por la mayoría de los metales fundidos, cristales y sales. Por lo tanto, tiene una alta resistencia al ataque químico, resistencia dieléctrica, buena inercia química, etc. Mientras que el BN cúbico (c-BN) presenta la misma estructura y características que el diamante; por lo que es considerado como el segundo material mas duro. Presenta alta conductividad térmica, excelente resistencia al desgaste y buena inercia química. Se considera que el nitruro de boro hexagonal cristaliza como grafito en un enrejado de capas y a menudo es llamado “grafito blanco”.

### II.3.1.2.- Propiedades y características.

Como ya se sabe el nitruro de boro presenta propiedades y características muy interesantes las cuales han permitido que este material sea utilizado en una gran variedad de áreas, por lo que a continuación en la tabla II.2, se mencionaran algunas de sus propiedades eléctricas, físicas, mecánicas, termoquímicas y térmicas con sus valores correspondientes [42,43].

**Tabla II.2.** Propiedades del compuesto de nitruro de boro.

<b>Propiedades Eléctricas</b>	<b>Propiedades Físicas</b>	<b>Propiedades Mecánicas</b>	<b>Propiedades Termoquímicas</b>	<b>Propiedades Térmicas</b>
Constante dieléctrica → 4.3	Densidad hexagonal → 1.9 – 2.27 (g.cm <sup>-3</sup> )	Modulo Tracción → 20 – 35 (GPa)	Entalpía de formación ( $\Delta_f H^0_{\text{gas}}$ ) → 476,98 kJ/mol	Punto de Sub. → 2600 – 2800 (°C)
Resistencia dieléctrica → 40-200 (kV. Mm <sup>-1</sup> )	Densidad Cúbica → 3.48 (g.cm <sup>-3</sup> )	Resistencia a la compresión → 30 – 120 (MPa)	Entalpía de formación ( $\Delta_f H^0_{\text{sol.}}$ ) → -250,91 kJ/mol	Calor Específico a 25 °C → 800 – 2000 (J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )
Rest. de vol. a 25 °C → 10 <sup>11</sup> - 10 <sup>14</sup> (Ohm.cm)	Porosidad Aparente → 2–15 (%)	Resistencia al desgaste → 12 – 25 (MPa)	Entropía de form. ( $S^0_{\text{gas, 1 bar}}$ ) → 212,36 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Coefficiente exp term a 20-1000°C → 1-36 (x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
-----	Punto de ebullición → sublima de 2700 a 3000°C	-----	Entropía de formación ( $S^0_{\text{sol.}}$ ) → 14.77 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Conductividad Term. a 20 °C → 15 – 50 (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
-----	Estructura cristalina → Hexagonal, cúbica	-----	-----	Temp. max. de uso continuo → 950 – 2500 (°C)
-----	Peso molecular → 24.83 uma(g/mol)	-----	-----	-----
-----	Solubilidad → insoluble	-----	-----	-----

Además el BN tiene una muy buena resistencia química, por ejemplo cuando esta en contacto o en presencia con los siguientes medios: ácidos concentrados (aceptable), ácidos diluidos (aceptable), álcalis (aceptable), halógenos (mala) y metales (buena).

Entre algunas de las características que presenta este material se encuentran las siguientes: excelentes propiedades dieléctricas, aislante, inerte, no inflamable, no toxico, es un polvo sólido, blanco, inodoro, no soluble, presenta buena conductividad térmica, resistente al calor, al choque térmico y a la corrosión y presenta baja capacidad de mojado para metales fundidos, sales, fundentes y escorias [44]. Además, se considera que la conductividad del BN se incrementa con el aumento de la temperatura (25 a 800 °C aumenta de 10<sup>-13</sup> hasta 10<sup>-4</sup> ohm<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>) [45,46]. Por otro lado, el nitruro de boro hexagonal (h-BN) posee un número de propiedades interesantes tales como alta

conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmico y es químicamente inerte y características térmicas como (alto punto de fusión o sublimación, buena estabilidad al choque térmico) y físicas muy buenas como (aislante eléctrico, conductor de calor y buena calidad a alta temperatura de lubricación), por lo que es considerado como un material cerámico muy interesante. Además tiene características químicas y físicas únicas, tales como baja densidad, alto punto de fusión, alta conductividad, excelente maquinabilidad debido a su estructura similar a la del grafito, así como resistencia a la corrosión y oxidación.

Mientras que la estructura del diamante sobresale por su dureza excepcional, el enrejado hexagonal formado por el nitruro del boro presenta características únicas tales como baja dureza y excelentes características de la lubricación. De este modo, estas características lo hacen particularmente importante para usos industriales especiales. La baja dureza del BN lo hace fácilmente labrable y útil. Otra característica excepcional es su estabilidad química, permitiendo la sustitución del grafito en un número de aplicaciones resistentes. Sin embargo su buena estabilidad térmica junto con alta resistencia eléctrica hace que el BN hexagonal también sea un material favorable para ser usado como aislante a alta temperatura. Un punto muy importante es la pobre resistencia al esfuerzo mecánico. Durante la última década esta deficiencia ha inducido al desarrollo de cerámicos de nitruro de boro reforzados para mejorar sus propiedades mecánicas. Diversos compositos con cantidades sustanciales de óxidos, carburos o nitruros han sido estudiados para aplicaciones específicas.

Finalmente el BN es estable en el aire aproximadamente a 1100 °C y bajo condiciones o gases inertes reductores puede ser utilizado hasta 1800 °C <sup>[47]</sup>. Su descomposición ocurre a 2200 °C, produciendo óxidos de boro y de nitrógeno. Por lo que en la actualidad los diversos compuestos con cantidades sustanciales de óxidos, de carburos o de nitruros se han adaptado a usos específicos <sup>[48]</sup>.

### *II.3.1.3.-Rutas de obtención del BN.*

La nitruración directa del boro en una atmósfera de nitrógeno es una ruta muy útil y usada, en la cual la reacción ocurre a una temperatura de 1400-1900 °C. Aunque tradicionalmente, el BN fue preparado por rutas de alta temperatura clásicas de la síntesis, incluyendo la reacción de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ácido bórico, o bórax con el carbón y

nitruro/amoniaco y urea a una temperatura hasta de 2000 °C. Mientras que el nitruro de boro hexagonal se obtiene por reacción entre los elementos (B y N), o a partir de óxido de boro y amoniaco a 900 °C; en donde a altas temperaturas (1500 °C) y presiones (8500 bar) se obtiene borazón o diamante inorgánico (BN cúbico) <sup>[43, 49]</sup>. Actualmente, el producto comercial de los polvos de BN que están disponibles tienen una morfología de plaqueta con un grueso de 0.1-0.5 μm y un ancho de 1-10 μm.

#### *II.3.1.4.- Usos.*

Debido a que el nitruro de boro es estable hasta 1100 °C se le ha podido dar un gran número de usos entre los cuales se encuentran, como agente desmoldeante para altas temperaturas en aplicaciones como prensado en caliente, conformado del vidrio, fundiciones de materiales no ferrosos y aleaciones, dado que produce una capa que no reacciona ni es mojada como consecuencia de su gran resistencia o estabilidad química; así como aislantes eléctricos, abrasivos, sustratos para dispositivos electrónicos, lubricantes, agente difusor o en medios de molienda. Es importante mencionar que el BN hexagonal posee un número de propiedades interesantes que han conducido a que este pueda ser usado en una gran variedad de áreas especializadas de alta temperatura como crisoles para materiales fundidos, tubos de termopares de protección y anillos u orificios para la colada horizontal continúa de los aceros; además de ser usado extensamente como material a granel y como películas finas en materiales refractarios, lubricantes, aisladores o aislantes eléctricos y como materiales abrasivos.

Recientemente la obtención de nanotubos de BN se esta explorando para ser utilizados en la microelectrónica o como recubrimiento de nanotubos de carbón <sup>[50]</sup> con la finalidad de mejorar sus propiedades como resistencia a altas temperaturas; así como en una gran variedad de aplicaciones, las cuales serán mencionadas mas adelante en el desarrollo del presente trabajo.

#### **II.3.2.-Antecedentes y definición de los nanotubos.**

Los nanotubos se obtuvieron a partir del descubrimiento en 1985 del Buckyball, que es el nombre correspondiente a una molécula formada por 60 átomos de carbón (C<sub>60</sub>)

que están acomodadas en una esfera hueca que se asemeja a la bóveda geodésica, la cual posteriormente fue nombrada como buckminsterfullerene en honor al arquitecto, Buckminster, quien diseñó la bóveda geodésica ya que se observó que a partir de esta se podrían obtener estructuras de  $C_{60}$  de diferentes tamaños, conocidas como fullerenos las cuales están formadas por estructuras pentagonales y hexagonales flexionadas formando una esfera y a partir de esto se han propuesto una serie de estructuras como nanotubos, nanocebollas, nanofibras, nanoconos, etc. A partir de este descubrimiento, se determinó que el carbono no era el único material que puede adquirir curvatura como es el caso del nitruro de boro. De esta manera se descubrió que a partir de los fullerenos, fue posible obtener otros tipos de estructuras en forma de tubos a las cuales llamaron nanotubos. Pero no fue hasta 1991 cuando Sumio Iijima<sup>[51]</sup> sentado ante su microscopio electrónico en el laboratorio de Investigación fundamental de NEC en Tsukuba, observaba unas extrañas fibras nanoscópicas depositadas sobre una mota de hollín, constituidas por carbono y de forma tan regular y simétrica como los cristales, estas macromoléculas de primorosa finura e impresionante longitud fueron llamadas nanotubos. Así los nanotubos se descubrieron a partir del desarrollo del TEM de alta resolución, aunque se considera que ya habían sido descritos por A. Oberlin y M. Endo, desde 1976.

La primera publicación relacionada a los fullerenos y nanotubos se realizó en 1991 y a partir de esta se han realizado muchas investigaciones y se ha despertado un gran interés sobre los nanotubos debido a sus características electrónicas, térmicas, y mecánicas únicas<sup>[52]</sup>. Se cree que a partir del descubrimiento de estas fascinantes estructuras fue reconocido que las estructuras poliédricas son la forma termodinámica más estable ya que el número de átomos no permiten que crezca más allá de cierto límite o tamaño. Sin embargo, si uno considera el estímulo para la formación de los nanotubos, se observa que estas clases de nanoestructuras son perfectamente organizadas y no se limitan al uso solamente del carbono ( $MoS_2$ <sup>[53]</sup>,  $SiO_2$ <sup>[54]</sup>,  $MoO_3$ <sup>[55]</sup>,  $BN$ <sup>[56]</sup>,  $WS_2$ <sup>[57]</sup>,  $V_2O_5$ <sup>[55]</sup>,  $GaN$ <sup>[58]</sup>,  $AlN$ <sup>[59]</sup>, etc.). Se cree que la formación de tales estructuras proviene de una alta energía de los enlaces, por lo que se presume que la formación de los poliedros de los nanotubos es una característica genérica de materiales con estructuras anisotrópicas acomodadas en dos dimensiones.

Es importante mencionar que los primeros nanotubos de nitruro de boro fueron sintetizados por N. G. Chopra<sup>[60]</sup>, mediante el uso de un método de descarga de arco en

1995 y posteriormente el mismo utilizó este método para producir nanotubos de BN con reducción de tamaños o variedad de estructuras. Nanotubos hexagonales de BN sin partículas de metal fueron obtenidos de los cristales de BN por calentamiento láser a alta presión de nitrógeno <sup>[61]</sup>. Los nanotubos de BN también fueron obtenidos por el calentamiento de las partículas amorfas de boro en un crisol de BN <sup>[62]</sup>. Sin embargo estos métodos requieren de BN puro como material de inicio y la mayoría de ellos requirió de alta temperatura y/o una alta presión de gas.

Como ya se sabe Iijima <sup>[51]</sup> fue quien descubrió los nanotubos; por lo que a partir del conocimiento de estos nanomateriales surgió el interés relacionado sobre su estudio y producción. En la actualidad un gran número de publicaciones indican que este tipo de estructuras pueden representar un papel importante en el área de los materiales compuestos altamente estructurales. Es mas, se ha llegado a considerar que las propiedades mecánicas obtenidas por los nanotubos no pueden ser rebasadas por cualquier otro material conocido, debido a la morfología de la estructura de los materiales que producen y conforman los nanotubos (BN <sup>[56]</sup>, C <sup>[57]</sup>, GaN <sup>[58]</sup>, MoS<sub>2</sub> <sup>[53]</sup>, etc.); así como por el nivel de las propiedades obtenidas <sup>[63]</sup>. Sin embargo, entre los nanomateriales compuestos, los nanotubos son los sistemas más prometedores debido a que el aumento de las propiedades más espectaculares se obtienen en esta área. En la actualidad se esta trabajando en numerosas líneas de investigación las cuales están relacionadas con las propiedades de este tipo de nanomateriales desde el punto de vista mecánico, eléctrico, térmico, fractura, etc., se prevé una gran lista de aplicaciones en el futuro para los nanotubos.

Los nanotubos son estructuras alargadas que están formados por una o varias redes hexagonales que se encuentran muy bien alineadas y ordenadas a lo largo del cuerpo del tubo (cilindros de capas hexagonales concéntricas, con diámetro del orden nanométrico, con longitudes macroscópicas, de modo que la relación entre (longitud/diámetro), pueden ser hasta de 10<sup>5</sup>) y dicha estructura esta constituida por los átomos del material que conforman el nanotubo. Algunos nanotubos están cerrados por la parte final por un fullereno. Se considera que estos tienen un diámetro de unos nanómetros y sin embargo, su longitud puede ser de hasta un milímetro, disponiéndose de una relación longitud anchura tremendamente alta y hasta ahora sin precedentes. Además, existen nanotubos de BN monocapa (un solo tubo) y multicapa (varios tubos metidos uno dentro de otro)

[63,64]. Los de una capa se denominan en inglés *single wall nanotubes* (SWNTS) y los de varias capas, *multiple wall nanotubes* (MWNT).

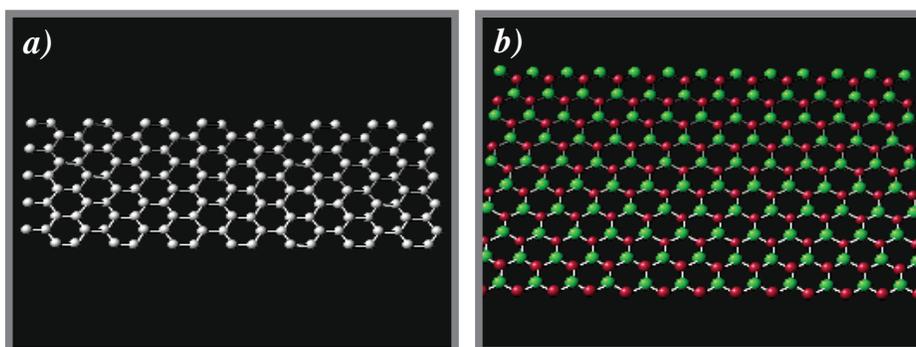
En la actualidad la investigación sobre nanotubos es tan apasionante (por sus múltiples aplicaciones y posibilidades) como complejo (por la variedad de sus propiedades electrónicas, térmicas y estructurales que cambian según el diámetro, la longitud, la forma de enrollar, etc.). Así los nanotubos (de carbón y otros elementos como BN) representan probablemente hasta el momento el más importante producto derivado de la investigación de los fullerenos. La intensa investigación realizada relacionada con los nanotubos ha conducido al descubrimiento y desarrollo de otras nanoestructuras como por ejemplo en la actualidad se pueden hacer nanotubos:

- Híbridos (nanotubos de BN/C y nanotubos de BN).
- Rellenos.
- Intercalados
- Inorgánicos (e.g.  $W_2$ ,  $MoS_2$ ).
- Peapods (nanotubos rellenos de fullerenos), etc.

### **II.3.3.- Características de los nanotubos.**

Los nanotubos son estructuras 20 veces más resistentes que el acero y excelentes conductores del calor y la electricidad. Estos nanotubos son redes hexagonales y curvadas, de aproximadamente 200 átomos; tienen de 30 a 80 nanómetros de diámetro y longitudes de 250 nanómetros. Las investigaciones teóricas de los nanotubos de BN se han restringido principalmente a comparar y a poner en contraste el comportamiento de los nanotubos de BN con los nanotubos de C. Se considera que las múltiples paredes de los nanotubos consisten en hojas enrolladas de él o de los diversos materiales así como de los diámetros y curvaturas; por lo que dependiendo de la curvatura, los nanotubos pueden ser metálicos o semiconductores [65]. Mientras que los nanotubos de carbón están formados por varias hojas de grafito, una sola hoja hexagonal de nitruro de boro puede utilizarse para formar un nanotubo de nitruro de boro. Estos nanotubos presentan características de inercia química y una alta estabilidad térmica, ya que los de carbón no tienen estas características; además de que los nanotubos de BN presentan una estructura análoga a los de carbón sin embargo, ofrecen características electrónicas más

prometedoras. Se considera que los nanotubos de carbono son muy firmes y tienen características electrónicas muy nobles. En cuanto a los nanotubos de nitruro de boro (BN), son menos frágiles químicamente, más difíciles de producir y de analizar. Los tubos de BN tienen una estructura similar a los del carbono; además ambos consisten en estructuras hexagonales en donde los átomos están muy bien organizados como se puede ver en la figura II.17. Las estructuras de los compuestos de BN tienen simetrías cuádruples. Los nanotubos de BN tienen una mayor tolerancia al calor y son menos fáciles de oxidar que el carbono.



*Figura II.17. Estructura característica de los nanotubos. a) Nanotubos de carbón y b) Nanotubos de nitruro de boro.*

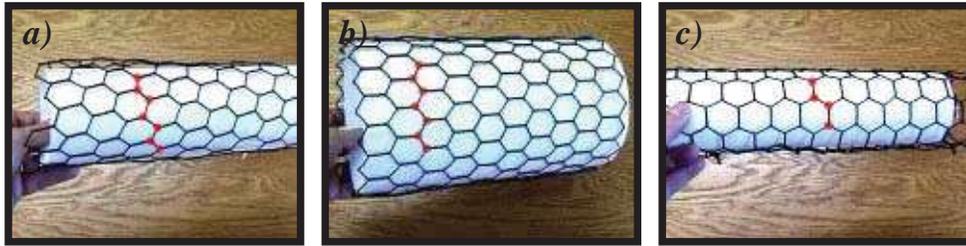
Los primeros estudios de este tipo de estructuras fueron centrados o enfocados sobre el comportamiento electrónico, así como estructurales y propiedades nanométricas. Por lo que a partir de esto se han observado dos características prominentes <sup>[66]</sup>: (i) Efecto del enlace, que hace que los nanotubos sean estructuralmente inestables, (ii) Efecto en el enlace de rotación: en donde la relajación estructural hace que cada uno de los enlaces de BN sea rotado ligeramente hacia afuera, lo cual es una consecuencia importante del efecto del enlace de la frustración de los defectos topológicos numerados e impares del anillo tales como pentágonos y heptágonos que son estructuralmente inestables. Por lo que los nanotubos de BN se han calculado teóricamente y obtenido experimentalmente <sup>[67]</sup>, y se ha observado que pueden tener características mecánicas y eléctricas muy interesantes. Aunque la naturaleza cristalina de las múltiples paredes de los nanotubos de BN, han sido analizados por microscopía electrónica de transmisión (TEM), no se ha comprendido detalladamente la formación de su estructura. Se cree que la mayoría de los nanotubos de BN se forman de la configuración de dos paredes. En los nanotubos de BN, los hexágonos que abarcan las capas del nanotubo consisten en la alteración de los átomos de B y N, los cuales conducen a una diferencia superficial de energía y de su configuración. Puesto que una capa atómica de átomos de B tiene una energía

superficial considerablemente más grande que una de átomos de N, los tubos orientados a los átomos de N asumen el crecimiento de la capa superior a lo largo del eje del tubo. En lo que respecta a propiedades energéticas, estructurales y electrónicas de los nanotubos, son investigadas por procedimientos teóricos que van desde el uso de los primeros métodos hasta el uso de métodos más recientes que describen el enlace covalente de estos sistemas. Sin embargo, todavía no se ha podido determinar, a nivel microscópico los mecanismos de formación de estas fascinantes estructuras. Por lo que en años recientes, principalmente las simulaciones mecánicas se han establecido como una herramienta complementaria a los experimentos en el diseño y la caracterización de este tipo de nuevos materiales.

Generalmente la explicación de los resultados o suposiciones respectivas a los nanotubos son realizadas por medio de modelos atómicos construidos por medio de paquetes de software (modelación matemática y molecular). Se espera que los nanotubos de BN tengan características electrónicas y mecánicas únicas, por ejemplo, que sean semiconductores independientemente del diámetro del tubo, del número de capas, lo cual es diferente a los nanotubos de carbón. Se considera que el C es más barato como material pero no significa automáticamente por este extremo que el producto es también barato. Si se presta atención cuidadosa sobre el estudio de los nanotubos, se encontrarán muchas de las ventajas sobre el desempeño y usos de los nanotubos de BN y que estos son mucho más baratos que los de carbón. Por ejemplo, estabilidad de temperatura a la oxidación, características de la independencia en diámetro y el número de capas del tubo, por lo que es posible tener dispositivos en los tubos de BN que tenga diámetros en la orden de nanómetros y de longitudes en la orden de micrones, etc. Se considera que los fuertes enlaces covalentes  $sp^2$  [68] de sistemas basados de BN, por ejemplo, forman nanotubos con un módulo de Young mayor que cualquier fibra aisladora que halla; de esta manera la estabilidad mecánica y química de estas estructuras se atribuye a su perfección y rigidez estructural.

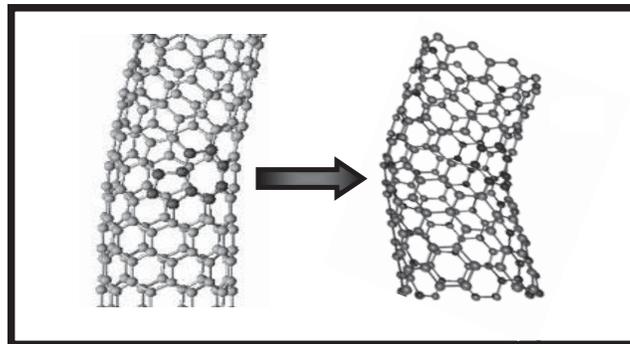
Como ya se mencionó anteriormente, los nanotubos pueden ser de pared simple o múltiple; por lo que en términos de geometrías se definen o consideran tres tipos [63]: armchair, zigzag y quiral; los cuales se muestran a continuación en la siguiente figura II.18. Experimentos recientes han confirmado de hecho esta predicción que, sin importar los métodos cada vez mayormente usados, el arreglo de zigzag domina en los

nanotubos de BN obtenidos <sup>[69]</sup>. Esto ha conducido a predicciones de que los nanotubos de BN del zigzag <sup>[70]</sup> son más estables y obtenidos más fácilmente en los experimentos.



**Figura II.18.** Diferentes geometrías de estructura de los nanotubos. a) Zigzag, b) Armchair y c) Quiral.

Por otro lado, se considera que los nanotubos pueden formar heterouniones mediante la introducción de pares de defectos de tipo pentágono-hexágono <sup>[63, 66]</sup> en su estructura hexagonal convencional y de este modo cambiar su geometría tubular y alterar su estructura electrónica como se puede observar en la siguiente figura II.19.



**Figura II.19.** Cambio de geometría de nanotubo por la introducción de defectos.

Además, se ha llegado a considerar que para las nanoestructuras, la oxidación comienza realmente en temperaturas más bajas que para el material a granel, debido a las debilidades de limitación en las fuertes curvaturas de la partícula. También se creó que la energía de los nanotubos corresponde a su densidad electrónica, la cual es inversamente proporcional al diámetro del tubo; y que están perpendicularmente alineados al eje del tubo y no paralelamente a él. Así como que las características electrónicas de los nanotubos de BN son independientes del diámetro del tubo y del número de capas, lo cual es diferente a los tubos hechos de carbón, lo que hace a los nanotubos de BN mucho más favorables. En la actualidad se ha dicho que este tipo de nanoestructuras se convertirían en el elemento básico para construir transistores y cableado de circuitos mucho más eficientes que los realizados con materiales convencionales.

Finalmente, aunque se sabe que los nanotubos de nitruro de boro son estructuralmente similares a los nanotubos de carbón, no han experimentado el mismo desarrollo extenso que los nanotubos de carbón. Esto ha sido debido a la dificultad en la sintetización de este material más bien que a la carencia del interés en el material. Se espera que su estudio se mantenga con firmeza ya que ofrecen un funcionamiento superior para los usos de alta temperatura y/o corrosivos que son de interés para la NASA. Por otro lado, la estabilidad de los nanotubos en aire es perceptiblemente más alta en los de BN que en los de C. Los nanotubos de carbón pierden el peso rápidamente a 400 °C debido a que se oxida el carbón. Por otra parte, el BN es estable en aire hasta 1100 °C, demostrando el funcionamiento superior de los nanotubos de BN que se está incorporando actualmente en compuestos para proporcionar comportamiento de alta resistencia en altas temperaturas. Así como también cabe destacar que los nanotubos pueden transportar enormes cantidades de corriente eléctrica; las medidas recientes muestran que un manojo de nanotubos de un centímetro cuadrado de sección transversal podría conducir unos mil millones de Amperios, por lo que estas corrientes tan altas vaporizarían el cobre o el oro.

#### **II.3.4.-Técnicas de producción de nanotubos de BN.**

Después de la primera síntesis de nanotubos de BN de múltiples paredes en 1995 <sup>[60]</sup> vía descarga de plasma, en la actualidad se hacen rutinariamente nanotubos de múltiples paredes usando diversas técnicas. Desafortunadamente no hay método de confianza para producir cantidades a granel de tales nanoestructuras. Por lo que se han utilizado varias técnicas con éxito como ablación láser <sup>[61,70]</sup> (donde un láser evapora el material de una superficie de un blanco), plasma o descarga de arco <sup>[56]</sup> (consiste de una chispa eléctrica formada entre dos electrodos) y síntesis química en fase vapor <sup>[71]</sup> (CVD, donde los gases calientes condensan para formar los nanotubos); por reducción carbotérmica de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>[50]</sup> y B<sub>4</sub>C, descomposición catalítica <sup>[72]</sup>, etc., sin embargo las producciones son constantemente y decepcionantemente bajas; produciendo mezclas de nanotubos con una amplia gama de longitudes, muchos defectos y una variedad de distorsiones.

Se ha considerado que uno de los métodos mas simples para producir cantidades a granel de nanotubos de carbón implica la formación de arcos de electrodos de grafito en una atmósfera inerte. Este método ha sido eficiente, pero desafortunadamente no se

puede aplicar directamente a la síntesis de los nanotubos de nitruro de boro puesto que el BN se está aislando y forma eléctricamente un electrodo de formación de arcos inadecuado. Pero en la mayoría de estas rutas, una cierta cantidad de metal puede ser beneficiosa y usada como catalizador de la formación del tubo; sin embargo una gran cantidad del metal puede obstaculizar realmente el crecimiento del tubo [73].

Por lo que se están desarrollando varios métodos para evitar este problema. Entre los cuales incluyen embalar los BN aisladores en una cubierta de metal para formar arcos, o boruros de formación de arcos del metal que conducen en una atmósfera de nitrógeno. El método permite un contenido controlable y relativamente bajo del metal en los reactivos de crecimiento y produce casi exclusivamente nanotubos de pared doble pero no de una manera muy constante de producción. De esta manera se considera que los nanotubos de BN están, hoy en los zapatos “de los niños”, de hecho la síntesis es costosa y necesita de mucho trabajo. Por lo tanto este aspecto tiene que ser mejorado y la investigación y la producción en masa de los nanotubos de BN deben ser desarrolladas.

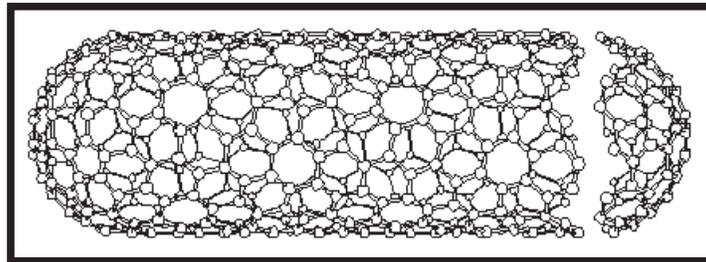
Recientemente, nanotubos de múltiples paredes de C se han convertido a nanotubos de BN a través de reacciones sustitutivas. Además se han reportado estudios sobre la oxidación de los nanotubos de  $B_xC_yN_z$  [68,74,75] y demostrado que los nanotubos de  $B_xC_yN_z$  se pueden transformar eficientemente a nanotubos de BN por un proceso simple de oxidación. Puesto que los nanotubos de  $B_xC_yN_z$  son más fáciles en general de prepararse que los nanotubos puros de BN. Otro nuevo método para la síntesis de los nanotubos de BN se ha obtenido basándose en el procedimiento de pirolisis catalítica [76], así como de una nueva técnica de flotación vertical. Sin embargo la producción en grandes cantidades y de bajo costo todavía no se ha logrado, así como la capacidad de una técnica en la sintetización de estas nanoestructuras todavía se limita, porque la mayoría de los métodos de síntesis producen partículas con una diversidad estructural grande.

Debido a esto, en el presente trabajo se propone y describen los resultados obtenidos usando un método novedoso que implica la molienda por bolas de polvos de nitruro de boro a temperatura ambiente seguida por un tratamiento térmico (recocido) en una atmósfera de gas nitrógeno. Por lo que este trabajo representa una brecha en la preparación de los nanotubos de BN y abre una nueva área entera de la investigación

para los estudios de los nanotubos. En donde se pretende investigar la nucleación y crecimiento de los nanotubos así como el efecto del catalizador utilizado. Esperando una mejora en la producción en masa y proporcionando una ruta importante de la síntesis de los nanotubos de BN.

### **II.3.5.- Propiedades de los nanotubos.**

Las características y propiedades de los nanotubos resultan directamente de su filiación estructural con los elementos que lo conforman. Uniones químicas de carácter planar y direccional hacen que se obtenga un sólido muy estable químicamente y muy anisotrópico, el cuál es la parte principal de las características en el plano hexagonal que se forma como esqueleto en el nanotubo, como se puede observar en la figura II.20. Así el resultado de las características de la conjugación de los elementos y de las condiciones del nanotubo, permiten que sus propiedades se puedan clasificar en tres categorías; propiedades de conducción eléctrica, mecánicas y químicas.



*Figura II.20. Ordenamiento de los hexágonos que constituyen el esqueleto del naotubo.*

#### **II.3.5.1.- Propiedades de conducción eléctrica.**

Este tipo de propiedades dependerá en parte del elemento que conforme al nanotubo ya que cada material presenta diferentes propiedades, por ejemplo: él grafito no es muy buen conductor de la electricidad, mientras que él nitruro de boro es un muy buen conductor de la electricidad. Sin embargo, los disturbios geométricos o químicos como distorsiones, producto del efecto de la curvatura del nanotubo, es lo que determina si un nanotubo será un buen o mal conductor de la electricidad.

#### **II.3.5.2.- Propiedades mecánicas.**

Debido a la estructura anisotrópica, presentan un módulo de elasticidad muy significativo en el plano de los hexágonos y mucho más débil fuera del plano. El nanotubo se beneficia de la resistencia mecánica de algunos elementos como el grafito y

él nitruro de boro. Por lo que los nanotubos tienen una facilidad increíble a tomar curvatura hasta que los ángulos sean muy significativos para la deformación y torcimiento según su eje. Y debido a esto presentan una resistencia a la deformación muy grande, ya que son flexibles.

#### *II.3.5.3.- Propiedades químicas.*

Los nanotubos tienen características químicas muy prometedoras, debido a que es posible obtenerlas por la capilaridad de las moléculas de los fullerenos o de compuestos cristalinos para obtener las nanopelículas encapsuladas. Algunos de estos compuestos pueden ser metales, sulfuros y cloruros de metal. Se considera que la estructura hexagonal característica de los nanotubos, permite que puedan utilizarse como materiales para el almacenamiento o absorción de hidrógeno<sup>[77]</sup>.

#### *II.3.5.4.- Propiedades de los nanotubos de BN.*

Los nanotubos de nitruro de boro presentan propiedades muy interesantes lo cual hace que este material se ha muy estudiado en la actualidad. Entre sus propiedades se encuentran que son menos frágiles químicamente hablando o sea, presentan gran inercia química o resistentes a la oxidación (especialmente a altas temperaturas), son aislantes o semiconductores con un boquete grande de banda (5.5 eV)<sup>[68,78]</sup> independiente de su curvatura, diámetro o número de capas; presentan alto módulo elástico (superlativa elasticidad), propiedades piroeléctricas, piezoeléctricas, fotogalvánicas, electrónicas; resistencia a la tracción y estabilidad y/o conductividad térmica. En la tabla II.3, se presentan algunas propiedades para nanotubos de pared simple.

Además, desde el punto de vista de aplicación en dispositivos de emisión de campo, estos nanotubos presentan estados cerca de la banda de conducción inducidos por las puntas que facilitan la emisión de electrones. También presentan características aisladoras que podrían inducir propiedades ópticas a ellas y de emisión de campo. Hasta se ha considerado que son más fuertes que el acero, más duros que el diamante, más livianos que el aluminio y más conductores que el oro. Por lo que se ha llegado a considerar que los nanotubos de BN ofrecen no solamente una gama completa de propiedades y características eléctricas y de conducción térmica (ya que conducen el calor mejor que cualquier otro material sabido). Sin embargo, en general las propiedades de estos materiales son obtenidas mediante modelos numéricos con objeto

de encontrar expresiones generales que permitan determinar con exactitud las propiedades para los nanotubos formados por diferentes elementos o compuestos.

**Tabla II.3.** Propiedades de los nanotubos de pared simple.

<b>Propiedad</b>	<b>Nanotubos de pared simple</b>	<b>Por comparación</b>
Tamaño	0.6 a 1.8 nanómetros de diámetro	La litografía de haz electrónico puede crear líneas de 50 nm de ancho.
Densidad	1.33 a 1.40 g/cm <sup>3</sup>	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm <sup>3</sup>
Resistencia a la tracción	45 mil millones de pascales	Las aleaciones de acero de alta resistencia se rompen a alrededor de 2 mil millones de pascales.
Elasticidad	Pueden doblarse a grandes ángulos y vuelven a su estado original sin daño.	Los metales y las fibras de carbón y BN se fracturan ante similares esfuerzos.
Capacidad de transporte de corriente	Estimada en mil millones de amperes por centímetro cuadrado	Los alambres de cobre se funden a 1 millón de amperes por centímetro cuadrado aproximadamente.
Emisión de campo	Pueden activar fósforos con 1 a 3 voltios si los electrodos están espaciados una micra.	Las puntas de molibdeno requieren campos de 50 a 100 voltios/m y tienen tiempos de vida muy limitados.
Transmisión de Calor	Se predice que es tan alta como 6,000 vatios por metro por kelvin, a temperatura ambiente.	El diamante casi puro transmite 3,320 W/mK.
Estabilidad térmica	Estable aún a 2,800 grados Celsius en el vacío, y 750 °C en aire.	Los alambres metálicos en microchips funden de 600-1000°C.

### **II.3.6.- Usos y aplicaciones de nanotubos de BN.**

Los nanotubos presentan perspectivas muy interesantes hacia el futuro de sus posibles aplicaciones y usos, ya que se consideran particularmente prometedores en la ciencia de la nanotecnología como consecuencia de sus propiedades y características descritas anteriormente. Por lo que a continuación se mencionaran algunas de sus aplicaciones en diversas áreas.

#### **II.3.6.1.- Ciencia de la medicina.**

Se considera que los nanotubos y en general cualquier otro material a nanoescala, puede encontrar uso en la nanotecnología de la medicina, es decir en la nanomedicina, específicamente como herramientas y dispositivos de diagnóstico terapéutico los cuales potencialmente servirían como vehículos para la entrega de agentes, de detectores o de guarda terapéuticos contra enfermedades tempranas y quizás la reparación de defectos

metabólicos o genéticos. Además estos nanodispositivos podrían ser utilizados para detectar células de cáncer o cancerinas así como virus invasores y realizar una cierta función para curarlas o eliminarlas y evitar que un virus afecte a otra célula. Ya que estas estructuras son inertes, no tóxicas y debido a su tamaño pequeño, son capaces de obrar recíprocamente con las células, las proteínas y los microbios. Su estructura y su capacidad funcional ya que internamente son huecos, permiten que lleven una carga útil tal como un agente terapéutico.

Sin embargo, nuevos métodos de encapsulación se están desarrollando en donde podrían ser utilizados estos nanomateriales, permitiendo que las células funcionales sean encapsuladas para la protección contra el sistema inmune mientras que permiten que las células encapsuladas entreguen hormonas, para el tratamiento de la diabetes, aunque tales mecanismos incluirán probablemente el uso de los biosensores a nanoescala y de otros mecanismos de detección. En un extremo positivo de la escala, tales nanodispositivos se podían eliminar del cuerpo a través de mecanismos naturales del metabolismo y de la excreción; o bien contar con dispositivos que permitieran que fueran recogidos después de haber realizado la función deseada o también podrían seguir funcionando en el cuerpo sin la necesidad de retirarlos o destruirlos. Considere, por ejemplo, la hormona encapsulada produciendo la célula usada para tratar una enfermedad crónica como la diabetes.

#### *II.3.6.2.- Industria electrónica y computación.*

Como ya se sabe, que el tratamiento de la información de la electrónica molecular se centra en el uso de las moléculas (es decir nanotubos de C <sup>[57]</sup>, BN <sup>[56]</sup>, GaN <sup>[58]</sup>, etc.) para crear alambres, interruptores, transistores, circuitos de lógica y computadoras en última instancia moleculares. Esto con objeto de sustituir o suplir el silicio con nanomateriales para continuar el crecimiento en la capacidad de cómputo y de memoria de las computadoras. Por lo que el objetivo de la industria de la computación es utilizar nanotubos para conectar los interruptores moleculares. La IBM divulgó que los nanotubos pueden ser utilizados para crear circuitos de lógica moleculares donde el nanotubo funciona como un inversor del voltaje (un circuito electrónico que convierte ENCENDIDO a APAGADO y viceversa) creando una nueva puerta para la lógica de las computadoras y producir ordenadores con mayor memoria.

Los transistores formados por estos nanomateriales actúan para amplificar señales y servicios electrónicos como interruptores electrónicos. Así la incorporación de los nanotubos en circuitos electrónicos, permitirían que operarán más de prisa y sin consumir tanta energía como los actuales.

#### II.3.6.3.- Usos mecánicos.

Materiales compuestos: la fuerza de un material compuesto se liga a la fuerza de las fibras embebidas en la matriz. Como ya se sabe, los nanotubos de carbón y BN tienen un módulo elástico excepcional, usándolos pues como fibras de refuerzo son una manera posible de obtener los materiales ultra resistentes <sup>[63]</sup>. Por otro lado, debido a su buena inercia química, especialmente al oxígeno, el BN es el mejor candidato.

Materiales aislantes, filtros, tejidos finos: como cualquier fibra, los nanotubos se podrían aplicar en los filtros, como tejidos finos, aislantes térmicos o acústicos. La porosidad excepcional de tal material, debido a la alta ración de los nanotubos, permite una filtración de partículas mucho más pequeñas, y/o un flujo más alto (porque la superficie eficiente de la colisión es muy pequeña). Por ejemplo, esto se podía aplicar en un coche, para filtrar los gases del sistema de escape.

#### II.3.6.4.- Otros usos.

Estos nanomateriales podrían ser utilizados como sensores en el monitoreo ambiental de la calidad del aire, ya que con ellos es posible identificar ciertas moléculas gaseosas; para la producción de robots microscópicos, en las carrocerías de automóviles resistentes a las abolladuras, edificios a prueba de terremotos, transistores, dispositivos electrónicos y fones con características electrónicas. También pueden ser utilizados para construir sensores químicos capaces de detectar diminutas concentraciones de gases tóxicos, esto debido a que la detección de moléculas gaseosas es crítica en el control ambiental, en el control de procesos químicos, en misiones espaciales y en agricultura y medicina. Sin embargo, los primeros productos que incorporan nanotubos no lo hacen en razón de tales atributos, sino en virtud de sus propiedades eléctricas. Algunos automóviles de General Motors incluyen piezas de plástico a las que se añaden nanotubos, el material plástico se carga eléctricamente durante la fase de pintura para que ésta se adhiera mejor; así como en productos de iluminación.

Como se mencionó anteriormente los nanotubos de nitruro de boro son aisladores independientes de su curvatura y son más químicamente inertes que los nanotubos de carbón, por lo que pueden servir naturalmente como aislantes y/o como protectores para el encapsulamiento y conducción en forma de nanoalambres y nanorodillos metálicos; como almacenamiento de datos de alta densidad sin la desventaja de aglomeración de las partículas y pérdida magnética. Por otro lado se piensa que estos pueden ser usados en la producción de nanofibras utilizadas en la industria textil, de los compuestos y de la nueva generación de catalizadores. Además, como visión principal esta posiblemente el uso de los nanotubos como material de amortiguador o almacenamiento de hidrógeno [77] debido a que el desarrollo futuro de sistemas que tengan como combustible el hidrógeno dependerá de si es posible o no desarrollar un método seguro de transporte y almacenamiento del hidrógeno, así un coche, que funcionara gracias a la combustión del hidrógeno con el oxígeno, sólo produciría agua como residuo.

Debido a su elevada dureza o resistencia, son atractivos como materiales de refuerzo para los compuestos de matriz cerámica (CMCs), así para usos electrónicos, estructurales, conductores, como extremidades para la microscopía de punta para la exploración del estudio de tejidos finos y suaves, de superficies ásperas y para la nanolitografía. Por otro lado, la posibilidad de introducir metales, carburos u óxidos metálicos dentro de nanotubos puede alterar significativamente sus propiedades mecánicas y electrónicas. Algunas de las aplicaciones que tendrían lugar al sintetizar nanotubos llenos con ciertos metales serían: 1) Producir dispositivos de alta densidad de almacenamiento de datos utilizando nanotubos llenos con materiales magnéticos en su interior, formando así nanoalambres. 2) El uso de nanotubos como emisores de electrones para pantallas de TV y monitores de computadoras ultra delgados. Sin embargo, para poder emplear de forma comercial los nanotubos vacíos o llenos, es necesario controlar su crecimiento, longitud, diámetro y cristalinidad, así como reducir sus costos de producción. Aunque podrían presentar una gama de usos en dispositivos optoelectrónicos si su boquete de banda pudiera manipularse a valores deseados de manera controlada.

Por otro lado se considera que dos nanotubos pueden ser unidos a los electrodos de una barra de vidrio los cuales se abren y se cierran a través de un cambio de voltaje, para producir unas nanopinzas que se utilizarían para aprisionar y mover objetos de 500

nm de tamaño. También pudieran utilizarse para almacenar además de hidrógeno, iones de litio para producir pilas de mayor duración; así como pudieran usarse en los coches para que estos reboten en un accidente o edificios que oscilen en caso de terremoto en lugar de agrietarse debido a sus propiedades elásticas y resistencia a la tracción.

Finalmente también pudieran ser utilizados para producir microscopios de barrido de mayor resolución ya que los nanotubos pueden amplificar la resolución lateral del instrumento en un factor de diez o más, permitiendo representaciones claras de las proteínas y otras moléculas. Así como también es importante mencionar que estas nanoestructuras tienen alto interés en tecnología por sus aplicaciones que están relacionadas con sus propiedades excepcionales en el campo de los materiales relacionados con el BN:

- a). Elevada relación radio/longitud que permite un mejor control de las propiedades unidireccionales de los materiales resultantes.
- b). Electrónicamente pueden comportarse como metálico, semimetálico o aislante dependiendo de su diámetro y helicidad. Se ha demostrado su comportamiento electrónico-cuántico monodimensional. Así como elevada resistencia mecánica.
- c). Sus propiedades pueden modificarse encapsulando metales en su interior llegando a obtener nanocables eléctricos o magnéticos, o bien gases, pudiendo ser utilizados para el almacenamiento de hidrógeno o como sistema de separación de gases.

Sin embargo actualmente son investigados estos tipos de nanoestructuras, por lo que va a pasar algún tiempo para saber real y totalmente sus posibles aplicaciones y usos.



## CAPÍTULO III

### *DESARROLLO EXPERIMENTAL*

## CAPÍTULO III

### “DESARROLLO EXPERIMENTAL”

#### III.1.-Síntesis de nanotubos de Nitruro de Boro.

La síntesis de los nanotubos de nitruro de boro (BN) se llevó a cabo mediante un proceso mecano-térmico, el cual consistió en dos pasos. El primero consistió en efectuar una molienda mecánica de alta energía con el propósito de reducir la estructura a un tamaño de cristal muy fino (nanométrico); y el segundo de un tratamiento térmico adecuado, con la finalidad de inducir el crecimiento de los nanotubos. El desarrollo de la investigación se basó en tres partes; la etapa de procesamiento, la etapa de caracterización y discusión de resultados. La etapa de procesamiento estuvo constituida de los siguientes pasos: preparación de los polvos, proceso de molienda, recuperación de los polvos y proceso de tratamiento térmico (recocido).

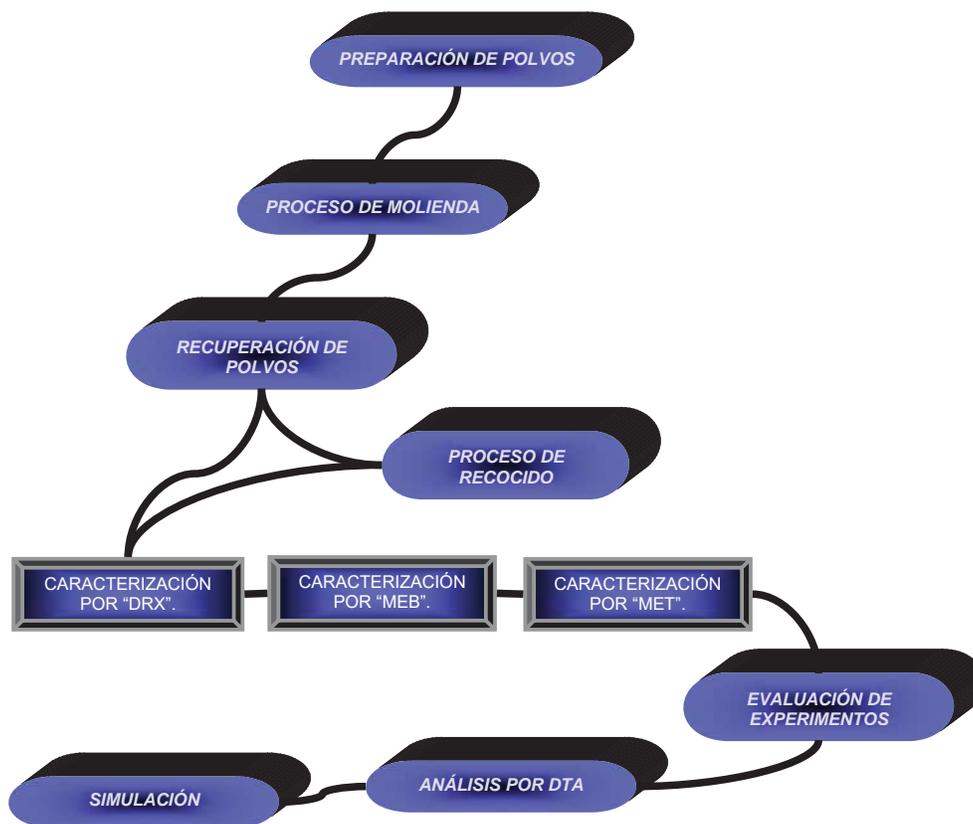


Figura III.1. Esquema de la síntesis de los nanotubos de nitruro de boro.

Mientras que la etapa de caracterización fue realizada usando diferentes técnicas tales como: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), análisis térmicos (DSC y TGA), así como el uso de diferentes software de procesamiento de imagen y simulación de la estructura. Finalmente en la última etapa se llevo a cabo la discusión de los resultados obtenidos. En la figura III.1, se muestra el esquema de la secuencia de la síntesis y caracterización para la obtención de las nanoestructuras de nitruro de boro (BN).

A continuación se describe cada una de las etapas con sus respectivos pasos descritos anteriormente. Cabe recordar que el desarrollo experimental tiene como objetivo principal la obtención de nanotubos de nitruro de boro + hafnio.

### **III.2.-Etapas de procesamiento.**

Aquí es importante mencionar que la síntesis consistió del uso de dos diferentes materias primas de alta pureza, entre las cuales se encuentran polvos de nitruro de boro, así como de hafnio; por lo que a continuación se muestran en la tabla III.1; algunas de sus características y especificaciones dadas por el proveedor.

*Tabla III.1. Características de los materiales usados.*

<b><i>Nitruro de Boro (BN)</i></b>	<b><i>Hafnio (Hf)</i></b>
Composición química: Nitruro de boro	Composición química: Hafnio
Pureza: 99.999 %	Pureza: 99.6 %
No tóxico	Flamable
Tamaño de partícula: 1 $\mu$	Tamaño de partícula: 1 $\mu$
Polvos cristalinos	Polvos cristalinos

#### ***III.2.1.-Preparación de los polvos.***

Este paso consistió primeramente en el pesado de los polvos (2 gr. BN y 1 % at. Hf), tarea que se llevo a cabo en una balanza analítica AND HR-200, y posteriormente tanto los polvos de nitruro de boro como de hafnio fueron colocados (cargados) en el contenedor (vial) con sus respectivos medios de molienda (bolas), el cual tiene una capacidad aproximada de  $55 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ , para enseguida ser expuestos al proceso de

molienda como se puede observar en la figura III.2. Es importante mencionar que se usaron dos diferentes tipos de contenedores y medios de molienda, es decir, de acero y de carburo de tungsteno; en donde las bolas de acero tenían un peso de 8.27 gramos y un diámetro de 1/2 pulg., mientras que las bolas de carburo de tungsteno pesaron 9.87 gramos y su diámetro fue de 3/16 pulg. Durante la molienda del material la relación de peso de bolas a peso de muestra fue constante igual a 10:1.



**Figura III.2.** Etapas de la preparación de los polvos. a) Polvos usados, b) Pesado de los polvos en la balanza analítica y c) Cargado de los polvos en el contenedor.

### III.2.2.- Proceso de molienda.

Una vez preparados los polvos fueron colocados en un molino, como se puede apreciar en la figura III.3. Esto con el propósito de llevar a cabo el proceso de molienda de los mismos durante diferentes periodos de tiempo que consistieron en 1, 2, 3, 5, 8, 16 y 32 horas, efectuando la molienda a temperatura ambiente. Se emplearon dos tipos de contenedores, uno de composición basada en acero en el cual los tiempos de molienda solo fueron 1, 2 y 3 horas. Otro de composición a base de carburo de tungsteno en donde todos los tiempos antes mencionados fueron utilizados. La variación en el tiempo de molienda fue para evaluar la reducción del tamaño de cristal (nucleación de la estructura) hasta alcanzar un tamaño nanométrico ( $< 100$  nm).

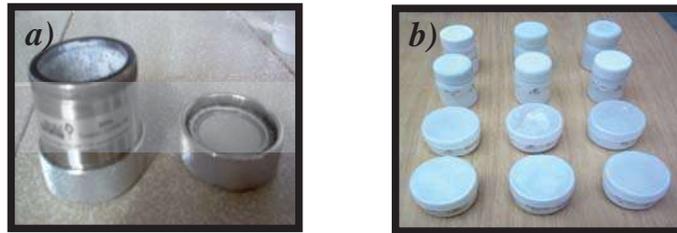
La molienda fue realizada en un molino de bolas vibratorio de alta energía tipo SPEX 8000-M (Mixer/Mill), el cual involucra movimientos en las tres direcciones (x, y, z) a una velocidad constante de 1800 rpm, en el cual se sujeta un solo contenedor cuyas dimensiones son 38.1 mm de diámetro por 63.5 mm de longitud con una capacidad aproximada de  $55 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ , que depende del tipo de contenedor utilizado. Entre otras características de este equipo, se encuentran las siguientes: trabaja a un voltaje de 115 V/60 Hz y cuenta con un motor de 1/3 HP.



**Figura III.3.** Proceso de molienda. a) Vial (804) con los polvos preparados y b) Disposición del vial en el molino SPEX 8000-M.

### III.2.3.- Recuperación de los polvos.

En esta parte se llevo acabo la recuperación de los polvos después de haber sido sometidos al proceso de molienda, es decir, estos fueron removidos del contenedor donde fueron molidos bajo los diferentes periodos de tiempo y recogidos para ser colocados o depositados en unos contenedores de plástico como se puede observar en la siguiente figura III.4. Esto con la finalidad de evitar una posible contaminación, así como de tener un buen manejo y control de los mismos y así llevar a cabo la caracterización y recocido.

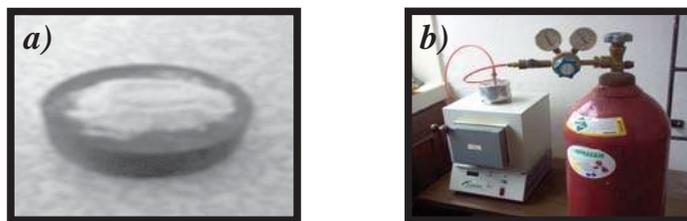


**Figura III.4.** Recuperación de los polvos. a) Vial (804) con los polvos obtenidos después de la molienda y b) Polvos recuperados colocados en contenedores de plástico.

### III.2.4.- Tratamiento de recocido.

El tratamiento térmico fue realizado bajo diferentes tiempos, con el propósito de generar el crecimiento de las nanoestructuras (crecimiento de la estructura) que se pretenden obtener. El recocido fue realizado en un horno (FELISA) eléctrico programable, el cual cuenta con un termopar y resistencias de carburo de silicio, alcanzando una temperatura de 1100 °C y en un pequeño horno con atmósfera controlada de nitrógeno. Al primero de estos, se le hizo una adaptación que consistió de un tubo de acero, el cual fue introducido en la parte superior de la mufla con el propósito de generar y obtener una atmósfera controlada durante el recocido de los polvos. Aquí los polvos fueron colocados en un soporte de acero y posteriormente

introducidos al horno para realizar el tratamiento como se puede observar en la figura III.5. Los recocidos se realizaron en una atmósfera de nitrógeno y bajo diferentes tiempos y temperaturas, las cuales se presentan en la tabla III.3.



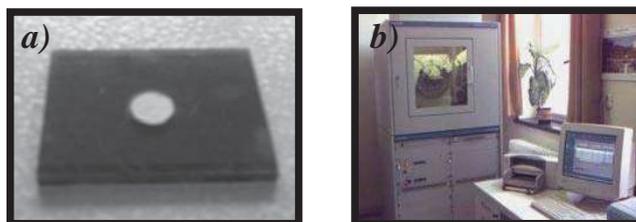
**Figura III.5.** Tratamiento de recocido. a) Soporte de acero con los polvos de BN y b) Recocido de los polvos en un horno eléctrico de resistencias FELISA.

### **III.3.-Etapa de caracterización.**

Esta consiste en el análisis de los polvos obtenidos después de las etapas de procesamiento realizadas y descritas anteriormente, con la finalidad de determinar la composición, fases presentes, tamaño y morfología de partícula, así como la determinación de la formación de las nanoestructuras buscadas en el desarrollo de la presente investigación (nanotubos).

#### **III.3.1.- Difracción de rayos X (DRX).**

Por medio de esta técnica de caracterización, los polvos fueron analizados estructuralmente con la finalidad de determinar la composición química, o la presencia de segundas fases durante el proceso de molienda bajo los diferentes tiempos y contenedores a los cuales fueron expuestas las muestras. De esta forma realizar una comparación con los polvos inicialmente utilizados como materia prima (sin moler) y con ello poder determinar una posible contaminación producida durante el proceso de molienda. Para esto se utilizó un difractómetro de rayos X SIEMENS D-5000, en donde todas las muestras fueron barridas con un filtro de radiación de  $\text{CuK}\alpha$ , cuya longitud de onda es  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , y utilizando una aceleración de voltaje de 30 Kv y una emisión de corriente de 20 mA. Además, de un paso de  $0.020^\circ/0.6 \text{ seg}$  y un rango de  $2\theta$  entre  $20$  y  $100^\circ$ . Los polvos analizados fueron colocados sobre un portamuestras de mica de forma rectangular y finalmente colocados en el difractómetro para correr la muestra, como se puede observar en la figura III.6.



**Figura III.6.** Caracterización por DRX. a) Portamuestras de acrílico con los polvos de BN y b) Difractómetro de rayos X SIEMENS D-5000.

### III.3.2.- Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

La realización de esta caracterización fue con el propósito de observar y determinar la variación en el tamaño de partícula, así como la composición química (microanálisis de energía dispersiva, EDS) y la morfología de las partículas obtenidas de los polvos sometidos al proceso de molienda mecánica bajo los diferentes tiempos a los cuales fueron expuestos y poder sacar alguna conclusión. Esta caracterización se basó en el uso de un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6400, el cual operó a un voltaje de 30 keV. Las muestras fueron preparadas para poder ser analizadas en el microscopio de la siguiente manera: los polvos fueron colocados en una cinta de grafito sobre un portamuestras cilíndrico de cobre y posteriormente metalizadas con cobre en un metalizador (Edwards S150A SPUTTER COATER) a un voltaje de 1500 volts, con una corriente de 15 mA durante 14 minutos, con la finalidad de obtener una buena conductividad y definición de los polvos y finalmente colocarlos en el microscopio tal como se observa en la figura III.7. Las micrografías obtenidas se tomaron a una amplificación de 400 y 800 X, con el propósito de poder realizar una comparación microestructural de las diferentes muestras.



**Figura III.7.** Caracterización por MEB. a) Soporte de acero con los polvos preparados en cilindros de cobre, b) Metalización de los polvos en un metalizador Edwards S150A y c) Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400.

### III.3.3.- Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Esta técnica de caracterización fue la más importante para el desarrollo de esta investigación; ya que solamente con esta es posible observar la presencia de los

nanotubos obtenidos. Entre las técnicas utilizadas del equipo se encuentran, campo claro y campo oscuro para identificar las fases obtenidas, determinar el tamaño de grano e investigar los defectos presentes en las nanoestructuras. Para la obtención de las imágenes este microscopio presenta ciertas características específicas, de esta manera en el campo claro el contraste se produce por medio del uso del haz de electrones transmitidos y sin dispersión, usando una apertura para separarlos de los demás haces producidos. Mientras que en el campo oscuro las imágenes se forman con alguno de los haces difractados; y para obtener una buena calidad de la imagen, el haz difractado seleccionado se inclina hasta la coincidencia con el eje óptico del microscopio. Por otro lado se obtuvieron imágenes de patrones de difracción de puntos para identificar la estructura presente y conocer a que reflexión corresponden los cristales presentes en los diferentes campos oscuros. También se realizaron microanálisis químicos por energía dispersiva (EDS) y microanálisis de pérdida de energía para elementos ligeros (EELS) con la finalidad de determinar los elementos de interés y posible contaminación. Para esto se utilizó un microscopio electrónico de transmisión PHILLIPS TECNAI F-20, el cual operó con un voltaje de 200 Kv.

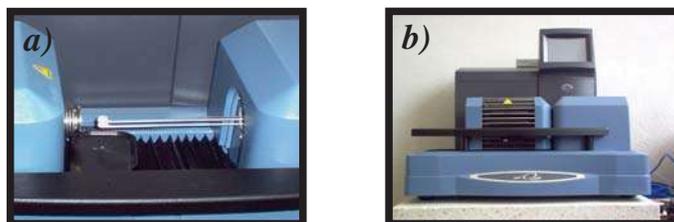
La preparación de las muestras a analizar consistió en lo siguiente: primeramente los polvos fueron colocados en unos microtubos MCT-200-C con alcohol isopropílico y posteriormente colocados en un vibrador (BRANSON 1210) piezoeléctrico ultrasónico durante 15 min para producir una suspensión, posteriormente los polvos fueron colocados en una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro y de tamaño de maya de 300 (50 $\mu$ ) la cual esta cubierta por una película delgada de carbón amorfo. En esta rejilla los polvos se dejan durante un corto periodo de tiempo para que se evapore el alcohol y posteriormente introducirlos al microscopio, para realizar la caracterización correspondiente, como se muestra en la figura III.8.



**Figura III.8.** Caracterización por TEM. a) Microtubos MCT-200-C con alcohol isopropílico y polvos de BN, b) Dispersión de los polvos en vibrador BRANSON 1210 y c) Microscopio electrónico de transmisión PHILLIPS TECNAI F-20.

### III.3.4.- Análisis Térmico y Gravimétrico (DSC-TGA).

Es importante definir que el análisis térmico diferencial es el estudio continuo de la diferencia de temperaturas entre una muestra y un material de referencia, que son sometidos a un cambio térmico bajo condiciones de trabajo controlado. Mientras que el análisis termogravimétrico, es el estudio continuo de la variación de masa de una muestra sometida a un cambio térmico en condiciones de trabajo controladas. De esta forma estas técnicas fueron utilizadas para determinar posibles cambios o formación de fases, así como para la pérdida de peso del material utilizado (polvos de BN) en función del cambio e incremento de la temperatura. Estos análisis fueron realizados en un equipo DSC-TGA Series <sup>TM</sup> instrument, o SDT Q600, en donde ambos ensayos son realizados simultáneamente; figura III.9. El SDT mide el flujo de calor y los cambios de peso asociados con transiciones y reacciones en los materiales sobre un rango de temperatura ambiente hasta 1500 °C. La información proporcionada muestra los eventos exotérmicos y endotérmicos asociados con un cambio de peso. Con respecto a las condiciones de operación del equipo, se indica lo siguiente: las corridas se hicieron en crisoles de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que tienen un volumen aproximado de 90 μm<sup>3</sup>, se colocaron 7 a 8 mg en promedio de peso por cada muestra, se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C /minuto y los experimentos fueron ejecutados desde temperatura ambiente hasta 1200 °C, todo esto fue realizado bajo una atmósfera controlada de gas nitrógeno dentro del horno.



**Figura III.9.** a) Crisoles de alúmina con polvos de nitruro de boro  
y b) DSC-TGA Series <sup>TM</sup> instrument, o SDT Q600.

### III.3.5.- Simulación y Procesamiento de Imágenes por Software.

En este paso se realizaron varias simulaciones de la estructura atómica de las nanoestructuras formadas (nanotubos), para realizar la comparación con el contraste de la imagen real con la simulada y la identificación del tipo de nanoestructura; así como la digitalización de las imágenes de alta resolución (HREM) obtenidas con el propósito de analizar la estructura a través del filtrado de dichas imágenes. Esto fue realizado

mediante la utilización de programas especializados como el Modeling Study, SimulaTEM, WebLab Viewer y CRISP. A continuación se menciona en que consiste cada uno de los programas:

#### III.3.5.1.-MS Modeling.

Este es un programa que permite realizar simulaciones de materiales avanzados, permitiendo crear y estudiar fácilmente modelos de estructuras moleculares, explotando las capacidades de los gráficos para obtener resultados del análisis realizado a través de las simulaciones, de materiales de alta calidad. Para esto se combinan características o aspectos de mecánica cuántica, mecánica molecular, modelos a mesoescala, instrumentos de simulación analítica, y correlaciones estadísticas dentro del modelado. Además, cuenta con una base de modelos que permite la visualización de diversos materiales, lo cual hace fácilmente construir y manipular los modelos gráficos de moléculas, cristales orgánicos e inorgánicos, polímeros, materiales amorfos, superficies, nanoestructuras (nanotubos, fullerenos) y estructuras en capas o capas de estructuras. También proporciona una capacidad diversa de determinación de la estructura, predicción de características, o método de simulación. Y permite obtener y deducir ciertas características relacionadas con la estructura de los diversos materiales, así como la solución de problemas críticos en productos químicos y en la industria de los materiales, para crear mejores materiales en base de su diseño.

#### III.3.5.2.-SimulaTEM.

Este es un programa que representa a un microscopio electrónico de alta resolución, el cual permite reproducir el comportamiento de diferentes microscopios mediante la manipulación de parámetros como voltaje, aberración esférica, astigmatismo, desenfoque; además de ciertas condiciones relacionadas a la proyección de la imagen de la muestra como inclinación del haz, desenfoque de Scherzer, difracción convergente del haz, condición de Bragg, etc. Por lo que este programa es utilizado para realizar simulación de imágenes de HREM ya sean calculadas o simuladas; así como patrones de difracción de cualquier objeto: una molécula cristalina o no cristalina, amorfa, cuasiperiódica, o bien solo un grupo de átomos, con un cristal de estructura doble en el límite de grano, proteínas (cristalinos o no), etc. También, debido a que el programa simula arbitrariamente conjuntos atómicos, no necesariamente periódicos es muy

utilizado para la simulación de imágenes de moléculas, fullerenos, policristales, nanoestructuras (nanotubos), etc.

#### III.3.5.3.-WebLab Viewer.

Este es un programa que permite la visualización molecular y atómica de alta resolución, por lo que es considerado como una herramienta innovadora que permite examinar a una estructura en tres dimensiones (3D), tanto de modelos atómicos como moleculares. Mediante este una molécula puede ser vista como una estructura en forma de alambre, como un modelo, como una bola y un modelo de espacio relleno; permitiendo que el modelo pueda ser rotado, trasladado o generado a escala desde cualquier punto de vista en particular. Además, las distancias, ángulos, torsiones y estereoquímica pueden ser medidas fácilmente; ya que estas variables son almacenadas inmediatamente después de cualquier modificación de la geometría del modelo.

#### III.3.5.4.-CRISP.

Es un paquete muy importante ya que es considerado como una herramienta útil para realizar el procesamiento de imágenes de alta resolución (HREM) en cristalografía. Permitiendo obtener amplitudes y fases de los FFT de los cristales explorados. El CRISP utiliza el siguiente concepto para el procesamiento de la imagen; en cada caso (una fuente de imagen, el resultado de un FFT, filtros, etc.) se tratan como un objeto y en este caso cada objeto nuevo es creado generalmente en base a uno ya existente. Este software permite realizar el análisis de diversos tipos de objetos como: imágenes, áreas, histograma, corrección de CCD, refinamiento de parámetro de red, mapa de densidad y mediciones atómicas; permitiendo realizar un análisis estructural en relación a la medición de las distancias interplanares de imágenes obtenidas de alta resolución.

### **III.4.-Etapas del proceso mecano-térmico.**

Tanto la nucleación como el crecimiento de la estructura de los nanotubos son consideradas como las etapas del proceso mecano-térmico utilizado para la obtención de las nanoestructuras; por lo que a continuación se describen:

\* *Etapas de Nucleación:* esta es considerada como aquella etapa en la que se produce la reducción del tamaño de partícula y por lo tanto del cristal mediante el proceso de

molienda mecánica (molienda por bolas de alta energía) descrito anteriormente. En donde posteriormente estos polvos obtenidos actúan como núcleos para la formación de las nanoestructuras (nanotubos).

\* *Etapa de Crecimiento*: mientras que en esta etapa se lleva a cabo el crecimiento y formación de las nanoestructuras, mediante el tratamiento térmico de recocido, controlado a partir de los núcleos obtenidos durante la molienda como se menciona anteriormente. Ya que estos actúan como centros de activación para la formación y crecimiento de los nanotubos de nitruro de boro.

#### III.4.1.- Parámetros del proceso.

Para llevar a cabo el desarrollo de la investigación a través del proceso mecano-térmico, se consideraron ciertos parámetros para ambas etapas. En la etapa de molienda o bien nucleación de la estructura, se encuentran; tipo de molino, tiempo de molienda, relación peso de bolas a peso de muestra, medios de molienda, velocidad de la molienda, atmósfera de la molienda y agente dispersante; entre los cuales algunos se consideraron como variables y otros como constantes como se indica en la tabla III.2.

**Tabla III.2.** Parámetros del proceso de molienda.

<b>PARÁMETROS</b>	<b>CONSTANTES</b>	<b>VARIABLES</b>
Tipo de molino	SPEX 8000-M	-----
Tiempo de molienda	-----	1, 2, 3, 5, 8, 16 y 32 hrs.
Relación $W_b/W_m$	10:1	-----
Medios de molienda	-----	Acero y WC
Vel. de la molienda	1800 rpm	-----
Atmósfera de la molienda	-----	-----
Agente dispersante	-----	-----

Mientras que en la etapa de tratamiento de recocido o de crecimiento de la estructura, fueron considerados los siguientes parámetros: tipo de horno, temperatura, atmósfera y el tiempo; en donde de igual manera como en la etapa de molienda algunos se tomaron como constantes y otros como variables como se muestra en la siguiente tabla III.3.

**Tabla III.3.** Parámetros del proceso de tratamiento térmico.

<b>PARÁMETROS</b>	<b>CONSTANTES</b>	<b>VARIABLES</b>
Tipo de horno	FELISA	-----
Temperatura	-----	100, 200, 400, 600, 800 y 1200 °C
Atmósfera	Nitrógeno	-----
Tiempo	-----	5, 10, 15 y 25 min.

**III.4.2.- Experimentos realizados.**

Una vez determinados y definidos los parámetros correspondientes a la etapa de nucleación y crecimiento de la estructura, los cuales se mencionaron anteriormente, se llevo a cabo el desarrollo de diferentes experimentos. Como primer paso se realizaron algunos experimentos con dos tipos distintos de contenedores y medios de molienda (acero y WC) respectivamente, así como a diferentes tiempos de molienda a los cuales fueron sometidos los polvos de nitruro de boro y hafnio; como se muestra en la tabla III.4. Esto con la finalidad de evaluar una posible contaminación de los polvos producto de la erosión de los contenedores y medios de molienda utilizados, además de la energía suministrada por los diferentes contenedores; para de esta manera seleccionar el contenedor que proporcione las mejores condiciones de molienda.

**Tabla III.4.** Experimentos preliminares realizados en contenedores diferentes.

<b>MEDIOS DE MOLIENDA</b>	<b>TIEMPOS DE MOLIENDA</b>
Acero	1,2,3 hrs.
CW	1,2,3 hrs.

Los experimentos realizados con el contenedor de carburo de tungsteno se presentan en la siguiente tabla III.5. En donde se consideraron variables como: tiempo de molienda, temperatura y tiempo de recocido. En lo que respecta a la contaminación y energía producida por los distintos contenedores, será discutido y mostrado en el capítulo siguiente correspondiente a resultados y discusión. Como justificación de porque aparecen más experimentos realizados con el contenedor de WC.

**Tabla III.5.** Experimentos realizados con el contenedor de carburo de tungsteno.

<b>MUESTRA</b>	<b>TIEMPO DE MOLIENDA</b>	<b>TEMPERATURA DE RECOCIDO</b>	<b>TIEMPO DE RECOCIDO</b>
1	8 hrs.	100 °C	15 min.
2	8 hrs.	200 °C	10 min.
3	8 hrs.	400 °C	5 min.
4	8 hrs.	400 °C	25 min.
5	8 hrs.	600 °C	5 min.
6	8 hrs.	800 °C	5 min.
7	8 hrs.	800 °C	25 min.
8	16 hrs.	400 °C	5 min.
9	16 hrs.	400 °C	25 min.
10	16 hrs.	800 °C	5 min.
11	16 hrs.	800 °C	25 min.



## CAPÍTULO IV

# *RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

## CAPÍTULO IV

### “RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

#### IV.1.- Caracterización de los materiales usados.

Las características químicas y microestructurales de los materiales elementales (polvos de BN y Hf) utilizados como materia prima para el desarrollo del trabajo, fueron obtenidas por medio de la técnica de DRX y MEB. La figura IV.1 a y b, corresponden al patrón de difracción de rayos X del compuesto de nitruro de boro. En el inciso a), se aprecia la gran cristalinidad de los polvos utilizados, así como los picos característicos con sus respectivos ángulos de difracción que pertenecen a una estructura hexagonal hcp.

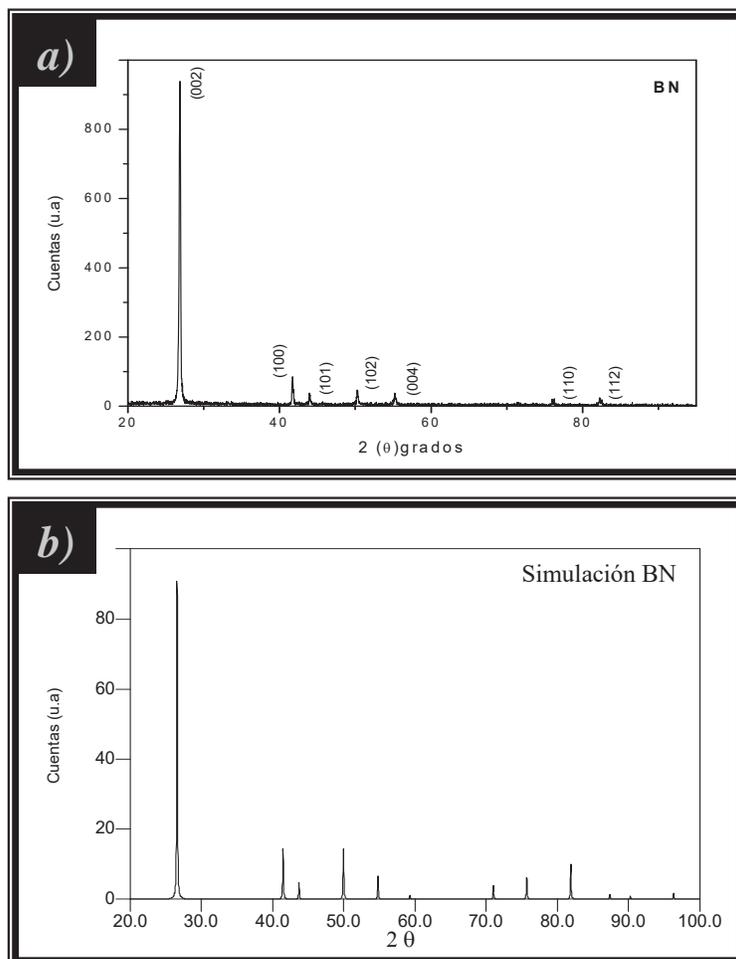


Figura IV.1. Patrón de difracción de rayos X de los polvos de nitruro de boro.  
a) Experimental y b) Simulado.

Mientras que el inciso b), representa el patrón simulado de RX correspondiente a la estructura hexagonal del BN cuyos parámetros de red son:  $a = 2.5044$  y  $c = 6.6562$  Å (grupo espacial P63/mmc con 2 átomos por celda unitaria), y las reflexiones más intensas corresponden a las distancias interplanares de 3.3281 y 2.1693 Å, de los planos (002) y (100) respectivamente de la tarjeta 34-421 del BN, correspondiente a la base de datos PDF.

La figura IV.2 muestra una micrografía obtenida mediante el uso de la técnica de MEB, con su respectivo análisis químico (EDS), de los polvos de nitruro de boro. Aquí se aprecia que dichos polvos tienen un tamaño de partícula aproximado de 10  $\mu\text{m}$  y aglomerados de 15  $\mu\text{m}$  con una morfología en forma de hojuelas, además, de una composición química constituida por boro y nitrógeno lo que nos indica la buena pureza de los polvos.

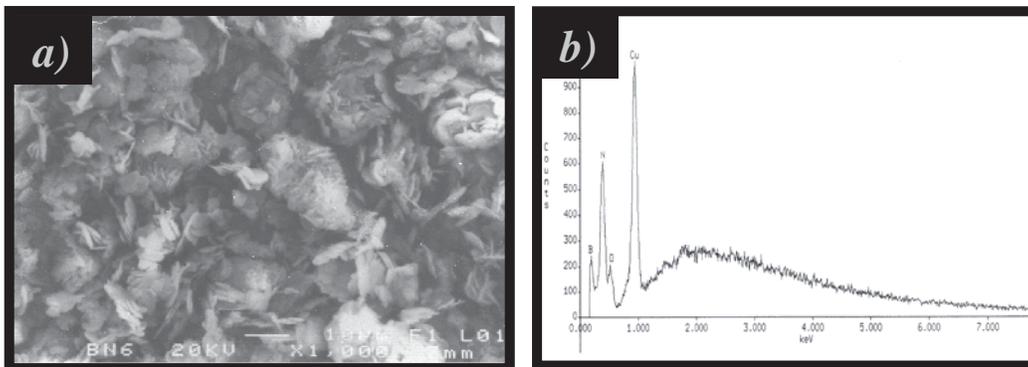


Figura IV.2. Caracterización por MEB de polvos de BN. a) Micrografía a 1000 ampliificaciones y b) Microanálisis de energía dispersiva.

La figura IV.3 a y b, muestran el patrón de difracción de rayos X del hafnio. El inciso a), corresponde a los polvos de hafnio, en donde de igual manera como en el patrón del BN mencionado anteriormente, se aprecia la buena cristalinidad de estos así como la presencia de los picos más característicos a este elemento (Hf), los cuales corresponden también a una estructura hexagonal. Por otro lado, el inciso b) representa el patrón simulado de rayos X de la estructura hexagonal correspondiente al Hf cuyos parámetros de red son:  $a = 3.1964$  y  $b = 5.058$  Å correspondiendo al grupo espacial P63/mmc. Sus principales reflexiones o más intensas pertenecen a las distancias interplanares de 2.768 y 2.529 Å, que corresponden a los planos (100) y (002) respectivamente de la tarjeta 38-1478 del Hf.

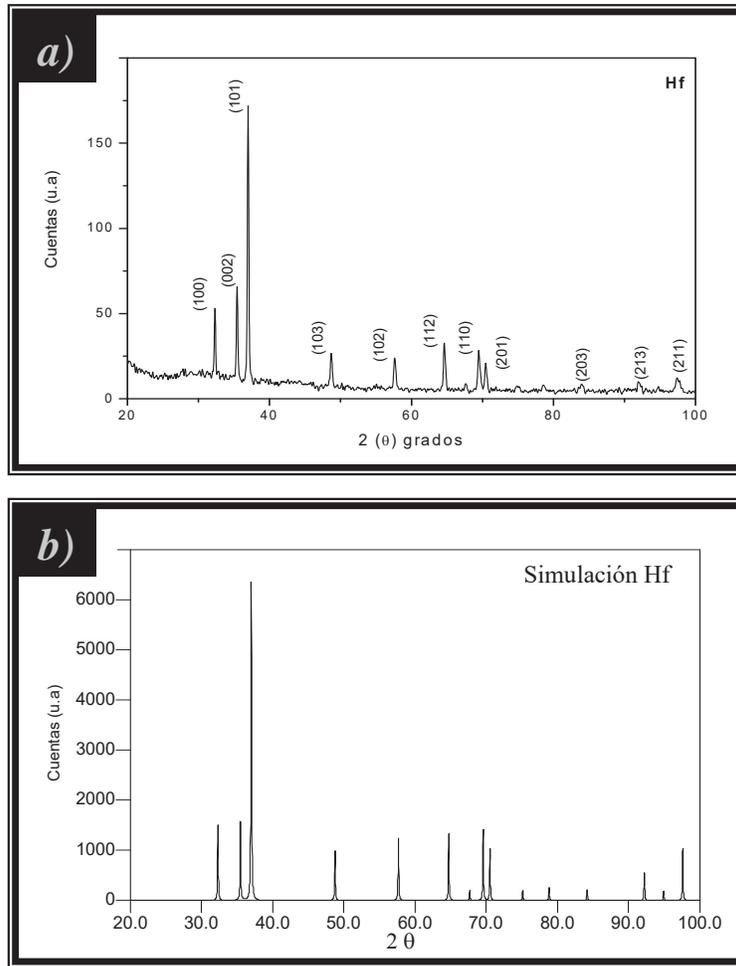


Figura IV.3. Patrón de difracción de rayos X de los polvos de hafnio. a) Experimental y b) Simulado.

La figura IV.4, muestra una micrografía con su respectivo análisis químico por EDS, ambos obtenidos a través de la caracterización por MEB, correspondientes a los medios de molienda (bolas y contenedores) de carburo de tungsteno.

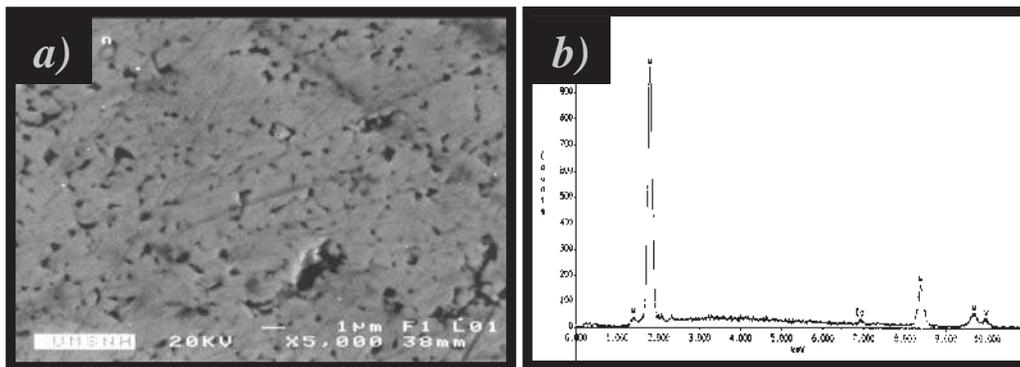


Figura IV.4. Caracterización por MEB de los medios de molienda de WC. a) Micrografía tomada a 5000 amplificaciones y b) Microanálisis de energía dispersiva (EDS).

En el inciso a), se aprecia que en la superficie de dichos medios se tiene la presencia de dos diferentes contrastes uno claro y el otro oscuro, los cuales presentan una composición química formada por tungsteno (W) y pequeñas cantidades de cobalto (Co), como se aprecia en el inciso b).

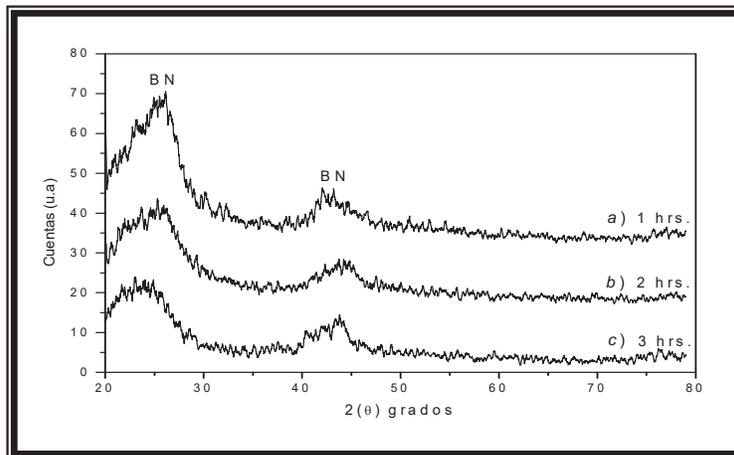
Los resultados obtenidos y su discusión, los cuales fueron caracterizados después del proceso mecano-térmico utilizado para el desarrollo del presente trabajo bajo diferentes tiempos de molienda, así como tiempos y temperaturas de recocido se presentan a continuación.

#### **IV.2.-Resultados preliminares.**

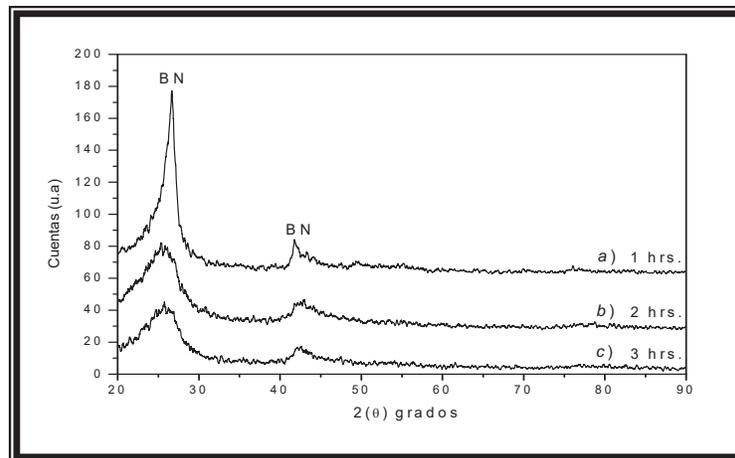
Es importante mencionar que los experimentos preliminares descritos en el *capítulo III*, fueron realizados con la finalidad de evaluar una posible contaminación de los polvos producto del uso de los contenedores y medios de molienda utilizados (acero y carburo de tungsteno) para el desarrollo del procesamiento de molienda mecánica. De este modo, estos resultados preliminares en ambos tipos de vial se presentan a continuación.

##### *IV.2.1.- Caracterización por difracción de rayos X (DRX).*

Las figuras *IV.5* y *IV.6*, muestran los patrones de difracción de rayos X de los polvos molidos en el contenedor de acero y carburo de tungsteno. Los incisos a), b) y c); en cada figura corresponden a 1, 2 y 3 horas de molienda. Aquí, se observan los picos característicos correspondientes al compuesto de BN, así como el ángulo en donde son difractados; los cuales tienden a disminuir su intensidad conforme se va aumentando el tiempo de molienda producto de la reducción del tamaño de partícula o cristal, lo cual produce un aumento de la cristalita. Además, se aprecia que los picos correspondientes al patrón de difracción de los polvos molidos en el contenedor de acero presentan una mayor reducción en intensidad así como un mayor ensanchamiento, respecto a los obtenidos en el contenedor de CW. Esto se atribuye a que el contenedor de acero resulta más energético que el de carburo de tungsteno, producto de las diferencias geométricas entre ambos contenedores.



**Figura IV.5.** Patrones de difracción de rayos X de polvos de BN molidos en el contenedor de acero durante diferentes periodos de tiempo. a) 1 hr, b) 2 hrs y c) 3 hrs.



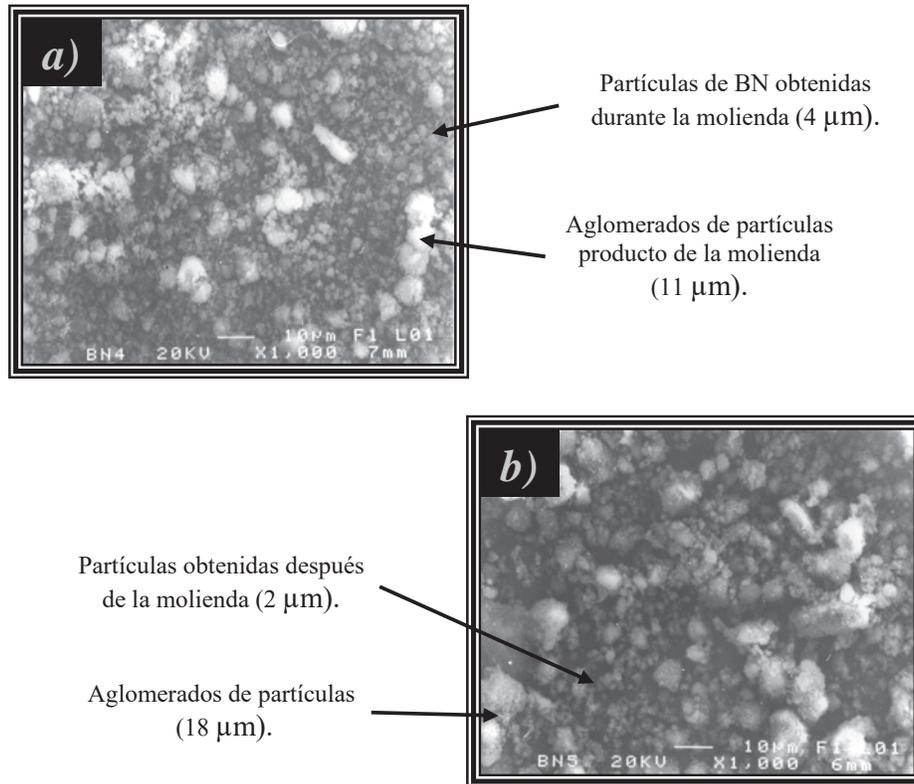
**Figura IV.6.** Patrones de difracción de rayos X de polvos de BN molidos en el contenedor de carburo de tungsteno durante diferentes periodos de tiempo. a) 1 hr, b) 2 hrs y c) 3 hrs.

#### IV.2.2.- Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).

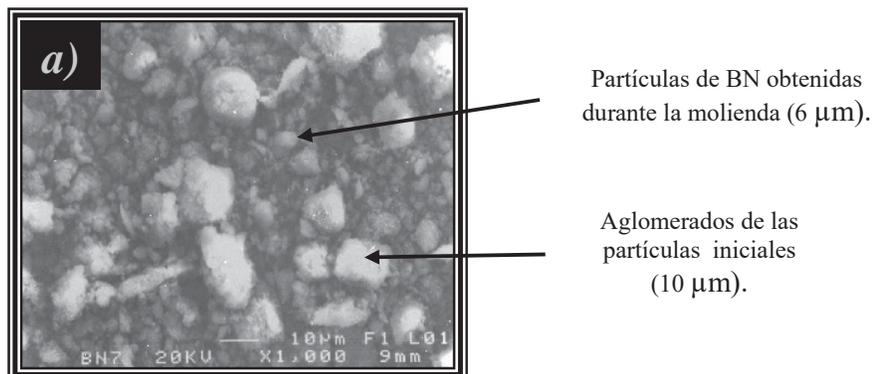
Las figuras IV.7 y IV.8, muestran algunas micrografías obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de barrido correspondientes a los polvos molidos durante 1 y 3 horas en el contenedor de acero y carburo de tungsteno respectivamente.

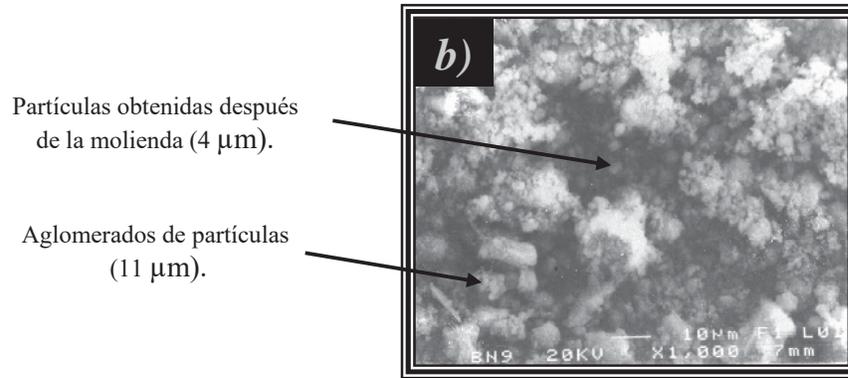
En estas se aprecia que tanto el tamaño promedio como la uniformidad de las partículas tienden a cambiar, además de que su morfología ya no es en forma de hojuelas como era inicialmente ya que presentan una forma esférica, producto del proceso de molienda al cual fueron expuestos durante diferentes periodos de tiempo. Las micrografías obtenidas en ambos contenedores muestran que conforme se va incrementando el periodo de molienda se produce un aumento en la reducción del

tamaño de partícula y cristal, así como la aglomeración de los mismos debida a su mayor finura. Este comportamiento es similar al mecanismo del aleado/molienda mecánica descrito anteriormente en el *capítulo II*. Las imágenes correspondientes a los polvos molidos en el contenedor de acero respecto a los obtenidos en el de WC, presentan una mayor reducción de los polvos así como un incremento en la aglomeración de las partículas lo cual es debido a que el contenedor de acero es más energético produciendo mayor reducción del tamaño de partícula.



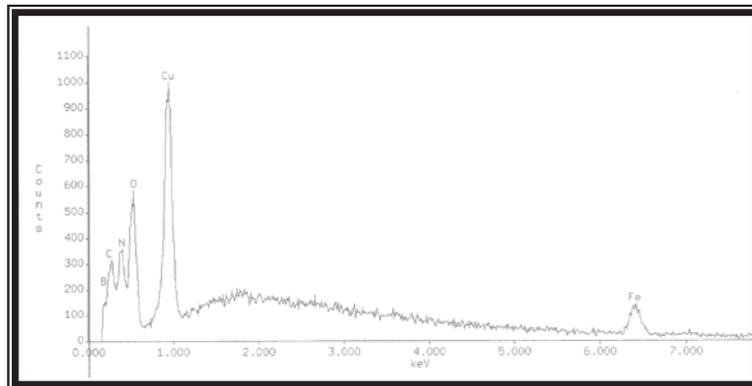
**Figura IV.7.** Micrografías de polvos molidos en el contenedor de acero obtenidas por MEB a 1000 X. a) 1 hr y b) 3 hrs.



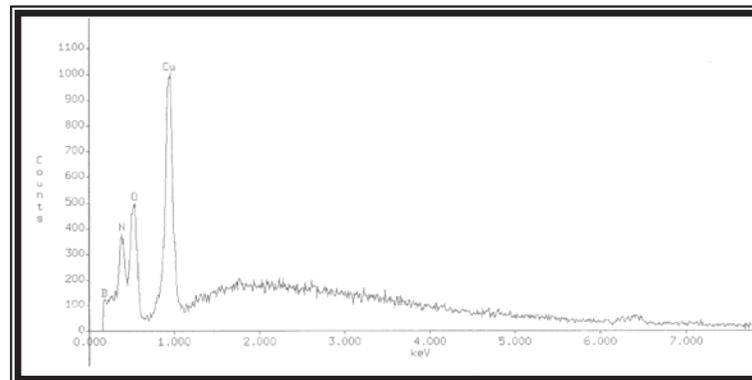


**Figura IV.8.** Micrografías de polvos molidos en el contenedor de carburo de tungsteno. a) 1 hr y b) 3 hrs.

Las figuras IV.9 y IV.10, muestran los microanálisis de energía dispersiva (EDS) correspondientes a los polvos molidos durante tres horas tanto en el contenedor de acero como en el de carburo de tungsteno, los cuales fueron obtenidos por la técnica de microscopía electrónica de barrido.



**Figura IV.9.** Microanálisis correspondiente a polvos molidos durante tres horas en el contenedor de acero.

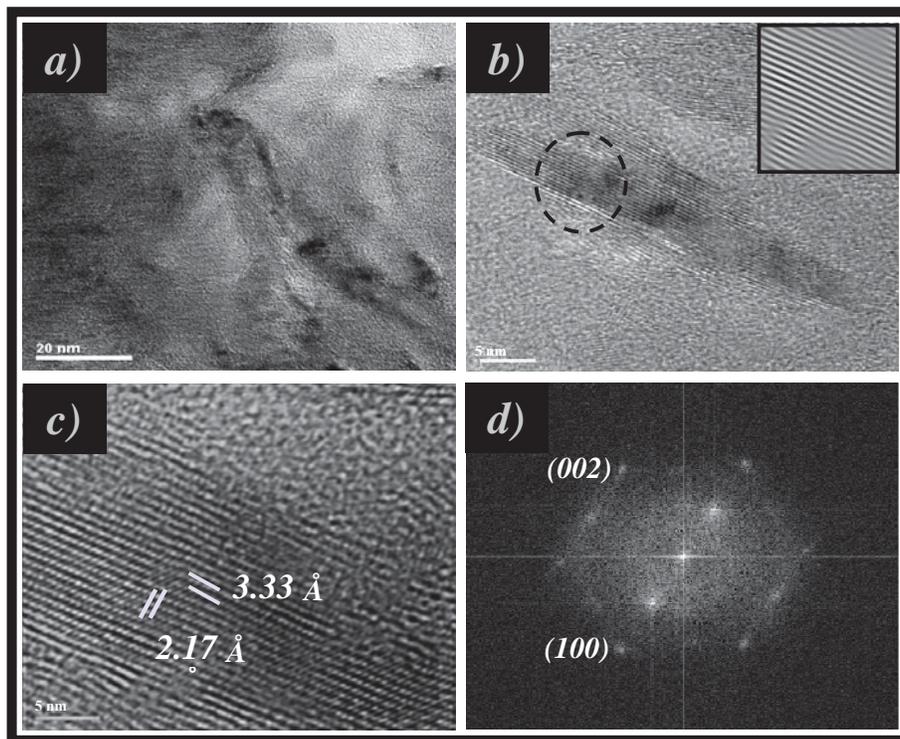


**Figura IV.10.** Microanálisis correspondiente a polvos molidos durante tres horas en el contenedor de carburo de tungsteno.

En la primera figura, que corresponde a los polvos tratados en el contenedor de acero se observa la presencia de un pico característico de hierro, producto de la contaminación producida por la abrasión y desgaste entre el contenedor y los medios de molienda durante la molienda mecánica de los polvos. Mientras que en el otro EDS de los polvos molidos en el vial de carburo de tungsteno, no se tiene la presencia de algún pico de otro elemento que nos indique una contaminación de los polvos producto del uso de este contenedor. De acuerdo a los resultados anteriores, se determinó que el contenedor de carburo de tungsteno no produce ninguna contaminación significativa de acuerdo al límite de detección del equipo en los polvos, mientras que el de acero si, lo cual puede afectar la constitución final de los mismos durante el proceso de molienda.

#### IV.2.3.- Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

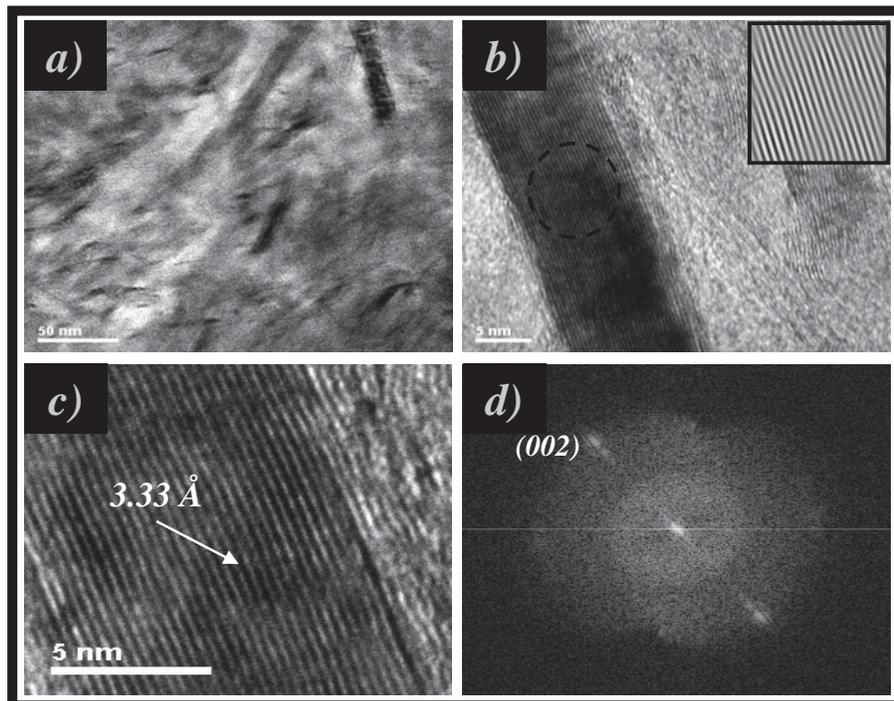
Para la determinación de la estructura (nanoestructura) obtenida en los experimentos preliminares se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión. La figura IV.11, corresponde a los resultados obtenidos en el contenedor de acero durante tres horas, en donde la primera imagen muestra una área en la cual no se aprecia la formación o presencia de nanotubos.



**Figura IV.11.** Caracterización por MET de polvos molidos durante 3 hrs en vial de acero. a) Área de polvos de BN, b), c) Características estructurales de los nanotubos y d) Transformada de Fourier.

Sin embargo, en los incisos b) y c), se observan las características estructurales de las nanoestructuras obteniéndose las distancias interplanares correspondientes a 3.33 y 2.17 Å de los planos (002) y (100) de la estructura hexagonal HCP del compuesto de nitruro de boro. El último inciso (figura d) muestra la transformada de Fourier la cual corresponde al patrón de difracción de electrones de la estructura hexagonal característica de los nanotubos.

La figura IV.12, muestra los resultados obtenidos en el contenedor de carburo de tungsteno después de tres horas de molienda. El primer inciso de igual manera que la figura IV.11, muestra una región del espécimen en donde se aprecia una cantidad considerable de nanotubos formados. En los incisos b) y c), se puede observar la estructura de multipared de las nanoestructuras obtenidas en el vial de WC, en donde la distancia interplanar es de 3.33 Å correspondiente al plano (002).



**Figura IV.12.** Caracterización por MET de polvos de BN molidos por 3 hrs en vial de WC. a) Especimen de polvos de BN, b, c) Características estructurales de los nanotubos y d) Transformada de Fourier.

Además de la diferencia en cantidad de las estructuras presentes en ambos contenedores, se puede observar que las obtenidas en el contenedor de WC presentan una mayor regularidad, tamaño y dimensión (11 nm de ancho por 100 nm de largo) con respecto a las del contenedor de acero (5 nm de ancho por 30 nm de largo). En la figura del inciso d) se muestra el patrón de difracción de la estructura de los nanotubos.

Las figuras IV.13, 14 y 15, muestran los análisis químicos o microanálisis de EDS e EELS respectivamente, de diferentes zonas de la estructura de los nanotubos formados. Los EDS indican los elementos presentes en la estructura de los nanotubos en los diferentes contenedores donde los polvos fueron molidos durante tres horas.

Los obtenidos en el vial de acero indicaron la presencia de elementos como cobre (Cu), nitrógeno (N<sub>2</sub>), hierro (Fe) y oxígeno (O<sub>2</sub>); donde el Cu es debido a las rejillas donde fueron depositados los polvos, mientras que el N<sub>2</sub> es parte de la composición de los polvos de BN utilizados como materia prima y en lo que respecta al Fe y O<sub>2</sub> es producto de la contaminación de los polvos; en lo que corresponde al hierro se debe al desgaste de los medios de molienda (acero) producto de la abrasión entre estos y el oxígeno de la humedad del medio ambiente.

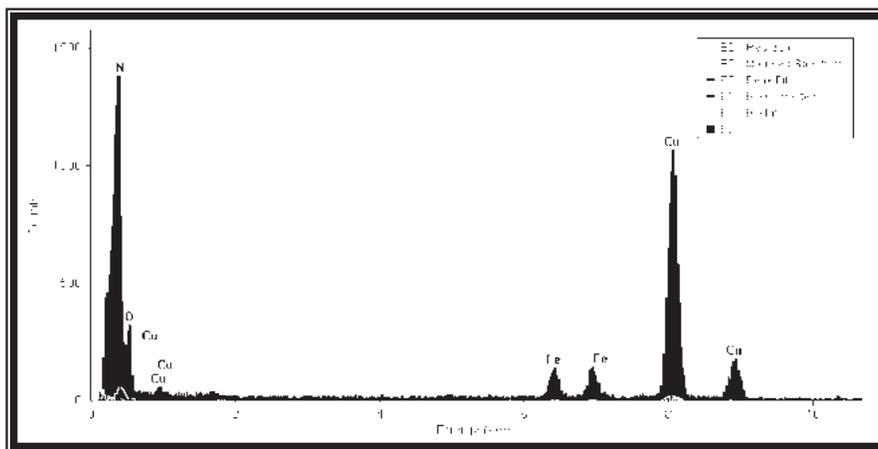


Figura IV.13. Microanálisis de energía dispersiva (EDS) de los nanotubos obtenidos en el contenedor de acero después de tres horas de molienda de los polvos de BN.

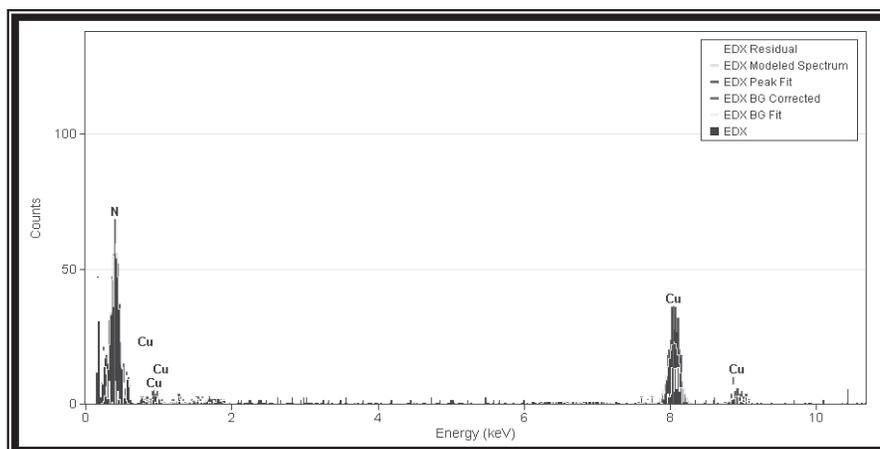
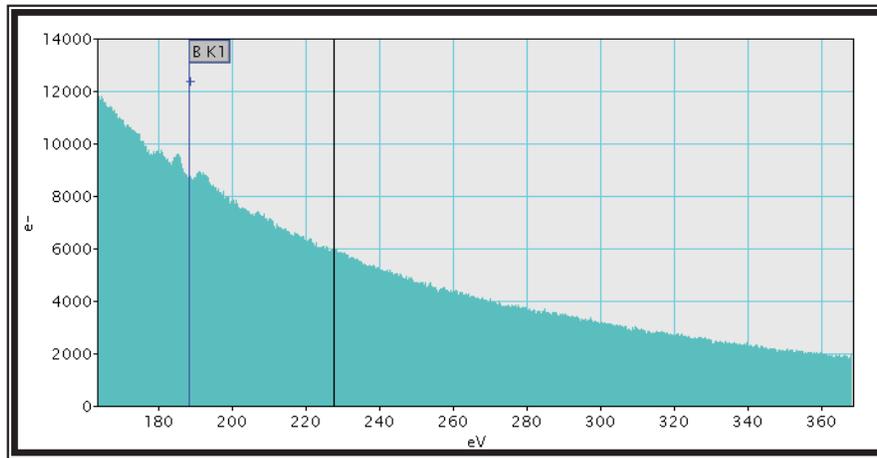


Figura IV.14. Microanálisis de energía dispersiva (EDS) de los nanotubos obtenidos en el contenedor de WC después de tres horas de molienda de los polvos de BN.



**Figura IV.15.** Microanálisis de energía perdida para elementos ligeros (EELS) de los nanotubos obtenidos en el contenedor de Acero y WC después de tres horas de molienda de los polvos de BN.

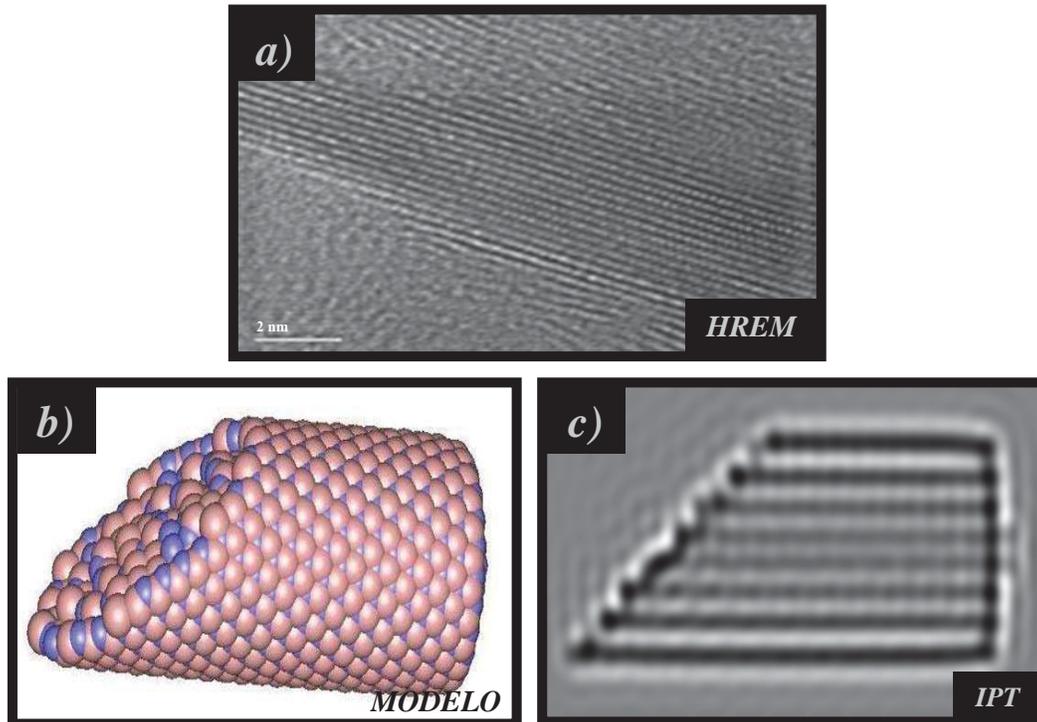
Mientras que el microanálisis de las nanoestructuras obtenidas en el contenedor de WC indicaron la presencia de Cu y N<sub>2</sub>, cuya presencia ya fue descrita. Cabe destacar que en estos microanálisis no se determinó la presencia del boro (B), por lo que se realizaron análisis por la técnica de EELS (figura IV.15) donde se identificó al elemento boro, lo cual permitió corroborar que las nanoestructuras corresponden a nanotubos de nitruro de boro.

Es importante notar que los microanálisis mostrados anteriormente, indicaron que los polvos molidos en el contenedor de acero se contaminaron con hierro mientras que los obtenidos en el vial de carburo de tungsteno no presentaron alguna contaminación. Por lo que al observar este comportamiento o tendencia se decidió utilizar el contenedor de WC para el desarrollo de experimentos posteriores, los cuales se presentan y describen más adelante.

#### IV.2.4.- Simulación de imágenes de HREM.

La figura IV.16, muestra en el primer inciso una imagen de alta resolución en donde se aprecia aparentemente la morfología de un nanotubo multipared, la cual fue utilizada como base para realizar un modelo de este, mediante el uso del programa de MS Modeling, el cual se puede observar en el inciso b). El último inciso corresponde a una imagen procesada teóricamente obtenida a partir del modelo del nanotubo mostrado en el inciso b), por medio del software SimulaTEM. En la imagen procesada inciso c), se observan características similares con respecto al tipo de contraste, a las mostradas en la

imagen de alta resolución inciso a), lo cual nos indica que la forma de la nanoestructura o nanotubo corresponde a la figura que se muestra en el modelo (inciso b), en la que vemos un empaquetamiento compacto de átomos de B y N, crecido de acuerdo a la estructura hexagonal del mismo. Esta forma de empaquetamiento compacto muchas veces es llamado también nanorrodillo.

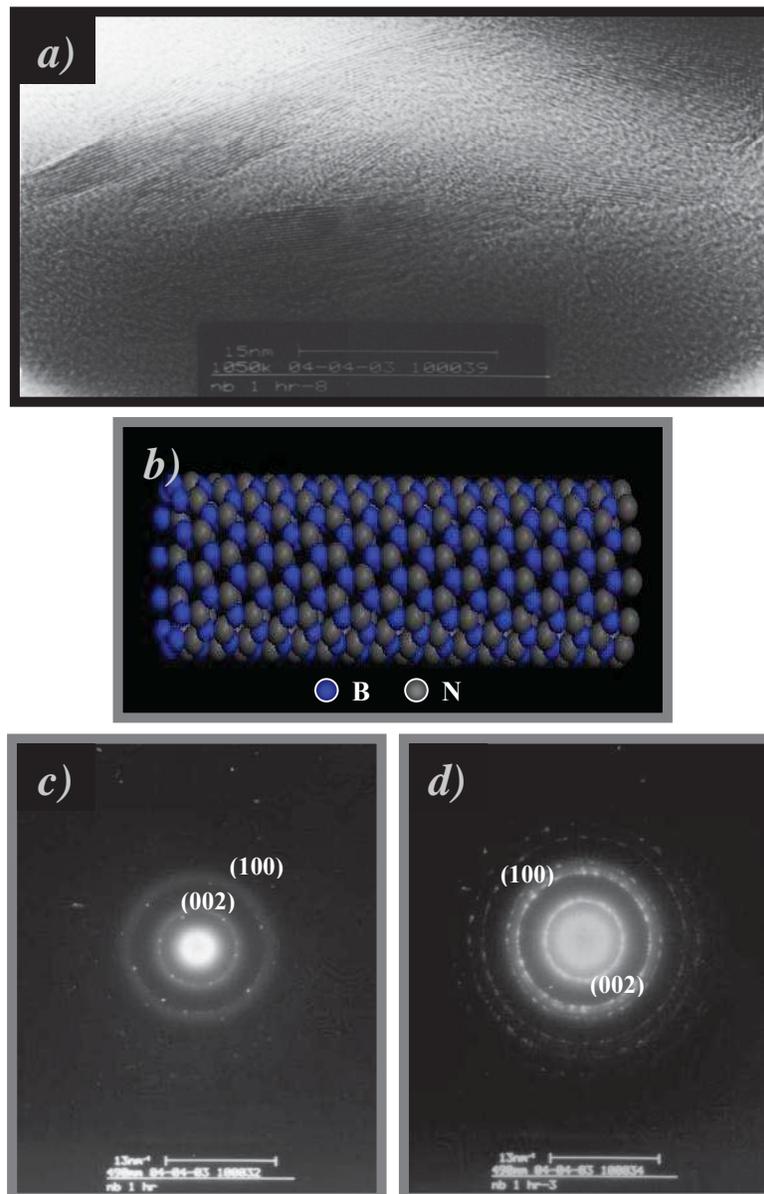


**Figura IV.16.** a) Imagen de alta resolución de un nanotubo, b) Modelo de la imagen de alta resolución y c) Imagen procesada teóricamente a partir del modelo.

La figura IV.17 a, muestra una fotografía del espécimen completamente analógica registro de la interacción directa del haz de electrones con la muestra, de una región del espécimen después de 3 horas de molienda. En donde pueden claramente ser identificados, los pequeños cristales alargados en forma irregular de tubo a partir de lo que fue mencionado en lo referente a la simulación de la imagen. La figura IV.17 b, muestra la estructura atómica hexagonal en dimensiones del modelo de un nanotubo de BN, en el cual se aprecian claramente las caras hexagonales dispuestas en forma longitudinal. Esta última figura ha sido ilustrada aquí para explicar la forma del patrón de difracción mostrada en el inciso c).

Este patrón demuestra la textura de los cristales, es decir, la orientación preferente de los planos de difracción a lo largo de un eje (0001) de la estructura hexagonal, tal y

como se indica en la indexación del mismo. Sobre los anillos concéntricos se aprecian claramente puntos de difracción con simetría hexagonal para el tipo de planos (002) y (100). La presencia de estos puntos, no explica otra cosa si no la orientación preferente de los cristales alargados en la imagen del inciso a), cuyos planos de difracción corresponden al modelo hexagonal de la figura IV.17 b), sin embargo, esta difracción de simetría hexagonal es la consecuencia de varios planos de difracción provenientes del cristal, de tal forma que este debe corresponder a un nanotubo de los llamados Multiple Walled o de pared múltiple.



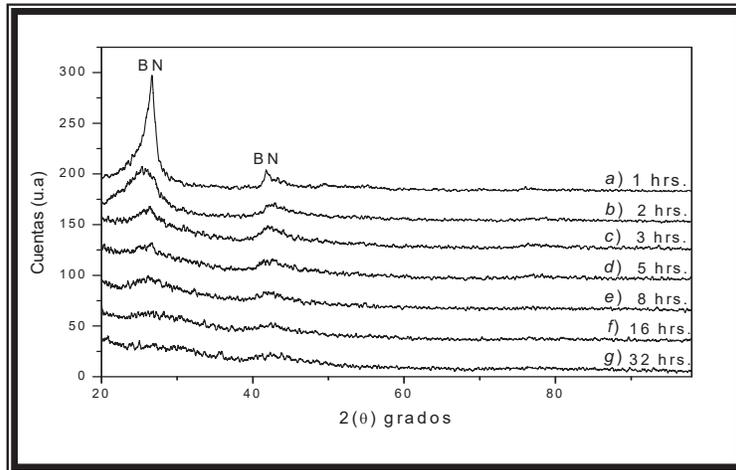
**Figura IV.17.** a) Imagen analógica de la muestra después de 3 horas de molienda, b) Estructura característica de un nanotubo de BN, c) Patrón de difracción de electrones en donde se aprecia la textura de los cristales y d) Patrón policristalino de otra zona.

Por otro lado el inciso d), de la figura IV.17 ilustra un patrón policristalino sin textura obtenido de otra región del espécimen, en este caso, la presencia de varios anillos de difracción es evidente, situación que nos permite asegurar completamente los índices de los planos del cristal, quedando completamente identificado como la estructura hexagonal del BN con cristales de tamaño nanométrico dadas las dimensiones del pincel de electrones utilizadas para la irradiación.

### **IV.3.-Resultados obtenidos con el vial de WC sin tratamiento térmico.**

#### **IV.3.1.-Caracterización por difracción de rayos X (DRX).**

La figura IV.18 corresponde a la caracterización de los polvos a través de la técnica de difracción de rayos X. En esta figura, se presentan los resultados para tiempos de molienda desde 1 hasta 32 horas. Puede ser observado el efecto de la energía suministrada por el molino a los cristales de BN, manifestado por la reducción de la intensidad en las reflexiones características de este compuesto hexagonal. Es evidente que el tamaño de cristal se reduce con el incremento del tiempo de molienda.

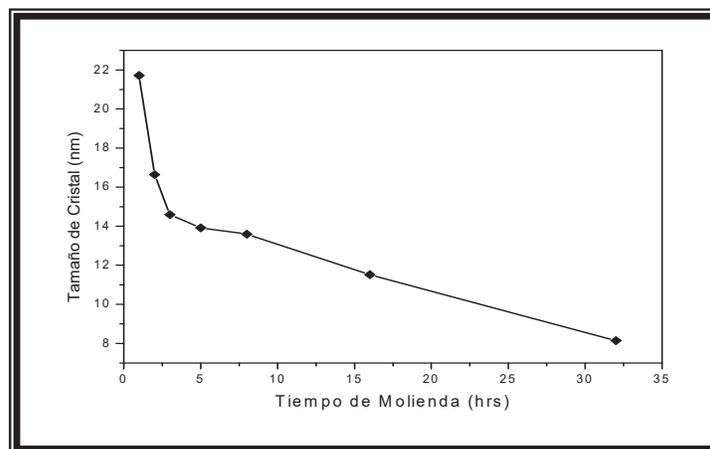


**Figura IV.18.** Patrón de difracción de rayos X de polvos de BN molidos en el vial de WC durante diferentes tiempos. a)1hr, b) 2 hrs, c) 3 hrs, d) 5 hrs, e) 8 hrs, f) 16 hrs y g) 32 hrs.

Este comportamiento es más claramente observado en la figura IV.19, la cual muestra la cinética de reducción de tamaño de cristal como función del tiempo del proceso. También es importante mencionar que la estructura del BN se mantiene estable ante las condiciones energéticas de este proceso, similarmente la limpieza del proceso que da manifiesta por la ausencia de segundas fases.

La grafica ilustra que para 1 hora de molienda el tamaño de cristal es nanométrico (<100 nm) y a medida que se incrementa el tiempo de molienda hasta 32 hrs., se alcanzan tamaños de cristal entre 8 y 9 nm. El comportamiento entre 1 y 3 horas en la reducción del tamaño de cristal no es sorprendente dado que es similar al comportamiento de muchos materiales procesados por esta técnica [5]. Sin embargo, con el subsiguiente tiempo de proceso se esperaría una reducción en muy pocas unidades del tamaño de cristal, contrario a lo que manifiesta la figura IV.19, en la cual se evidencia la reducción del cristal en 7-8 unidades nanométricas. La posible influencia del Hf durante el proceso se debe a que su radio atómico (1.67 Å) difiere considerablemente a los radios de B (0.98 Å) y N<sub>2</sub> (0.92 Å), en un ( %) del boro y ( %) del nitrógeno. Esta diferencia en los radios atómicos a propósito considerada, evita posiblemente la difusión del Hf hacia la estructura del BN. Como consecuencia de esto provocando la inestabilidad de la unión B-N, asistida ya por la energía mecánica del proceso de molienda. Aún así, pequeñas cantidades de Hf fueron localizadas en las nanoestructuras formadas. Aunque esta presencia no implique la solubilidad del mismo, si no un fenómeno físico presente. En este sentido la observación de los defectos planares observados por TEM podrían justificarse desde este punto de vista.

Es obvio de esta gráfica que existe una pasivación de la reducción del tamaño de cristal con el incremento del tiempo desde 8 hrs hasta 32 hrs de proceso. Cabe recordar que el proceso de molienda de 1-3 hrs fue realizado sin adición de Hf, y que posteriormente (5, 8, 16 y 32 hrs) todas las moliendas contuvieron este elemento. Entonces puede deducirse, alguna influencia del Hf en la molienda del material.

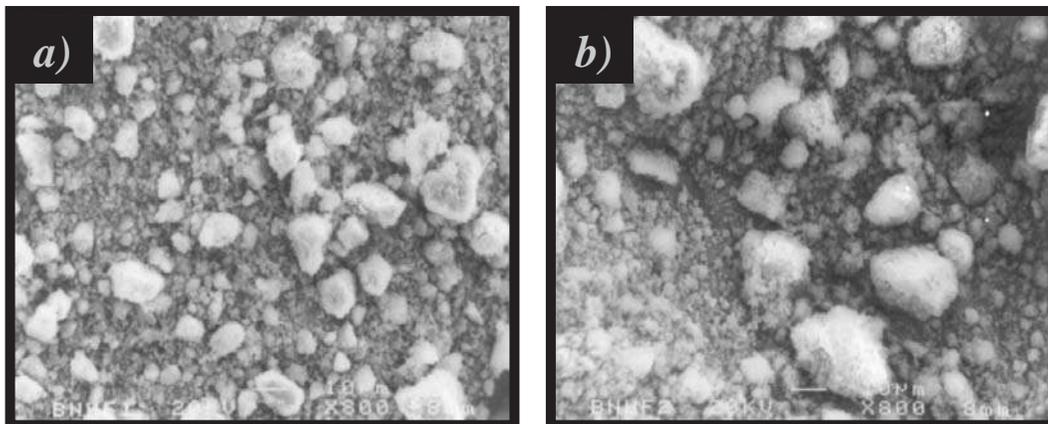


**Figura IV.19.** Cinética de reducción del proceso de molienda mecánica.

Es importante hacer notar que con el tiempo de molienda se produce una mayor formación de cristales pequeños que análogamente a la colada convencional representarán los núcleos del crecimiento del cristal. Proceso que deseamos obtener para realizar posteriormente un tratamiento térmico de inducción de las nanoestructuras.

#### *IV.3.2.- Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).*

La figura IV.20 muestra las micrografías de MEB para los polvos correspondientes a 8 y 16 horas de molienda (figuras a y b respectivamente) antes de efectuar el tratamiento térmico. Puede ser claramente observada la reducción del tamaño de partícula manifestada por el crecimiento en la aglomeración de los polvos cuando el tiempo de molienda se incrementa. Por tanto, la distribución de tamaños de partícula se vuelve más estrecha, dado que dichos aglomerados pueden dispersarse.



*Figura IV.20. Micrografías de polvos molidos en el vial de carburo de tungsteno sin tratamiento térmico. a) 8 hrs y b) 16 hrs.*

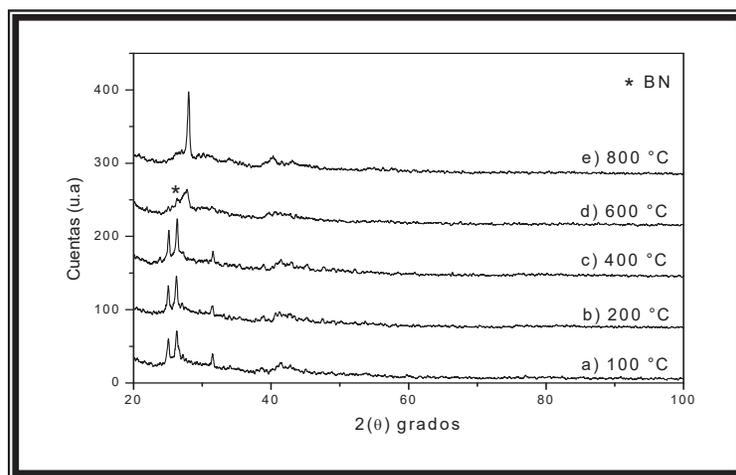
#### **IV.4.- Resultados obtenidos con el vial de WC con tratamiento térmico.**

##### *IV.4.1.- Caracterización por difracción de rayos X (DRX).*

La figura IV.21, muestra a través de la técnica de DRX la evolución estructural de los polvos como función de la temperatura de tratamiento térmico o recocido para 8 horas de molienda. En primer lugar, puede observarse que a una temperatura relativamente baja (100 °C) inciso a), la estructura del nitruro de boro mantenida después del proceso de molienda (figura IV.18), ha cambiado. Este mismo comportamiento es observado, en esta figura, hasta el tratamiento térmico realizado a 400 °C (inciso b y c). Arriba de esta

temperatura los polvos nuevamente cambian estructuralmente (inciso d), y a 800 °C (inciso e), esta misma fase se vuelve más cristalina. No debemos perder de vista que el objetivo principal de este proceso (tratamiento térmico), es hacer crecer las nanoestructuras observadas anteriormente a través de MET de los polvos molidos. En estos casos utilizando mayores tiempos de molienda (8, 16 y 32 hrs.). Sin embargo, en dicha figura pueden ser observados apreciablemente los cambios estructurales. Lo que sugiere una pérdida de la estructura hexagonal original de los polvos de BN, y a la postre la posibilidad de una pérdida de las nanoestructuras en forma de tubos.

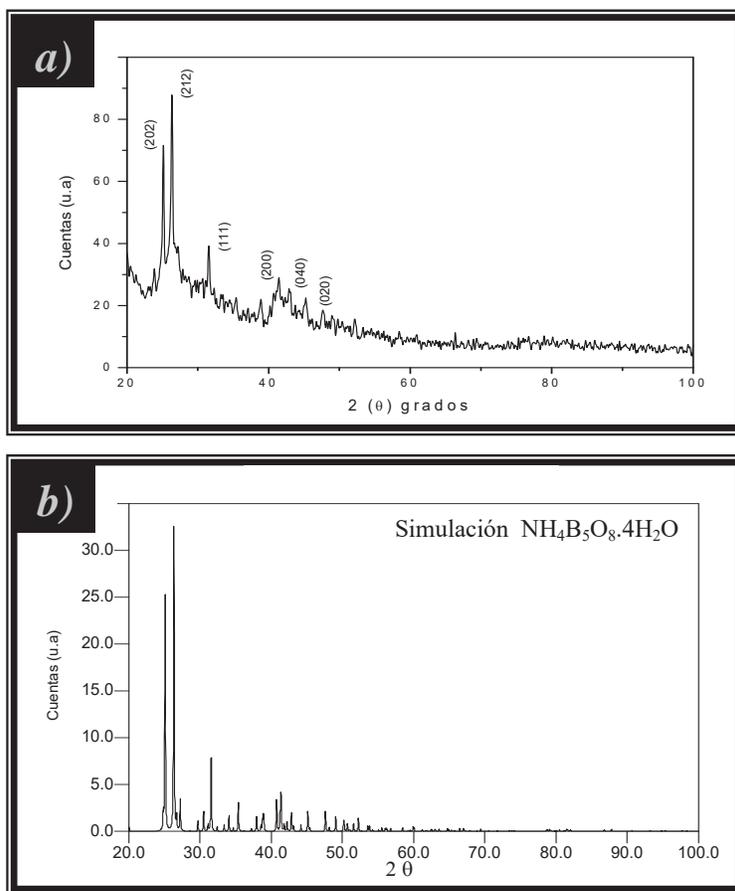
Para explicar con mayor detalle el cambio estructural de los polvos originales de BN hexagonal entre el rango de temperaturas de 100-400 °C se presentan ahora los difractogramas correspondientes a las figuras IV.22 a y b. La figura del inciso a), pertenece a los polvos tratados a 400 °C por 5 minutos, en donde se aprecian más claramente los picos relacionados con un cambio de fase cuyo rango angular de los picos parece disminuir con respecto a la distribución angular del BN (figura IV.I). Denotando así una pérdida de la simetría en los polvos ahora obtenidos.



**Figura IV.21.** Patrón de difracción de rayos X de polvos de BN molidos por 8 hrs en el vial de WC con diferentes temperaturas de recocido. a) 100 °C, b) 200 °C, c) 400 °C, d) 600 °C y e) 800 °C.

Este resultado puede ser claramente observado en el inciso b), en donde se presenta el patrón simulado de RX correspondiente a la estructura ortorrómbica de composición  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , y de parámetro de red  $a = 11.033$ ,  $b = 11.332$  y  $c = 9.238$  Å. La estructura anteriormente citada fue asegurada después de una exhaustiva búsqueda a través de la base de datos PDF. Puede observarse que la convergencia en posición

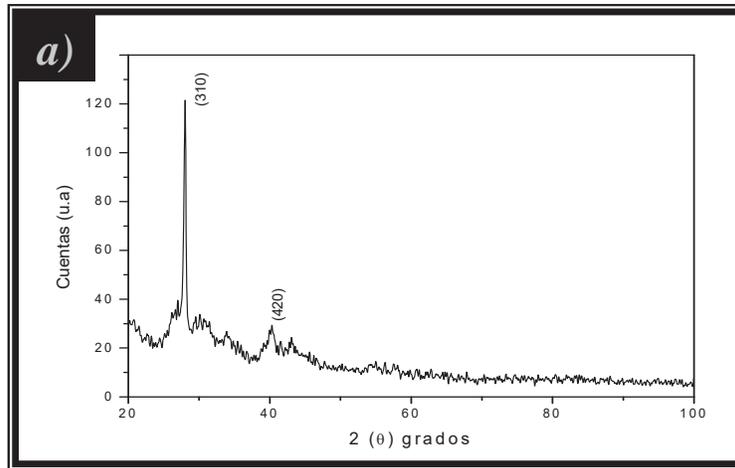
angular e intensidad de la fase anteriormente asegurada es de muy buena forma de merito. Sin embargo, la posición angular correspondiente a la distancia a 3.383 Å (100 % intensidad) coincide con la posición angular (100 % intensidad) del BN, cuya distancia interplanar es 3.328 Å. Lo que hace suponer que no todo el material corresponde al compuesto hidratado ya que una fracción podría corresponder a la estructura hexagonal del BN, como posteriormente se mencionará en los resultados de MET.



**Figura IV.22.** Patrón de difracción de rayos X de polvos molidos durante 8 hrs y recocidos a 400 °C por 5min. a) Experimental y b) Simulado.

Regresando a la figura IV.21, puede observarse que a la temperatura de 600 °C (inciso d), se presenta un cambio muy evidente. Al incrementar la temperatura del tratamiento térmico a 800 °C la estructura se vuelve más cristalina, lo cual nos permitió determinar e identificar la nueva fase formada. La indexación de dicha fase se muestra en la figura IV.23. Esta corresponde a la muestra molida por 8 horas y con un recocido a una temperatura de 800 °C durante 5 minutos. En donde la estructura de dicha fase es cúbica de composición  $\text{B}_2\text{O}_3$  resultado de la deshidratación de la fase  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , cuya

tarjeta es 6-0297. Este mismo e idéntico comportamiento fue observado para la muestra de 16 horas de molienda después de los tratamientos de 400 y 800 °C. Cabe mencionar que existen pocos datos cristalográficos a cerca de esta última estructura.



**Figura IV.23.** Patrón de difracción de rayos X experimental de los polvos molidos durante 8 hrs y recocidos a 800 °C por 5 min.

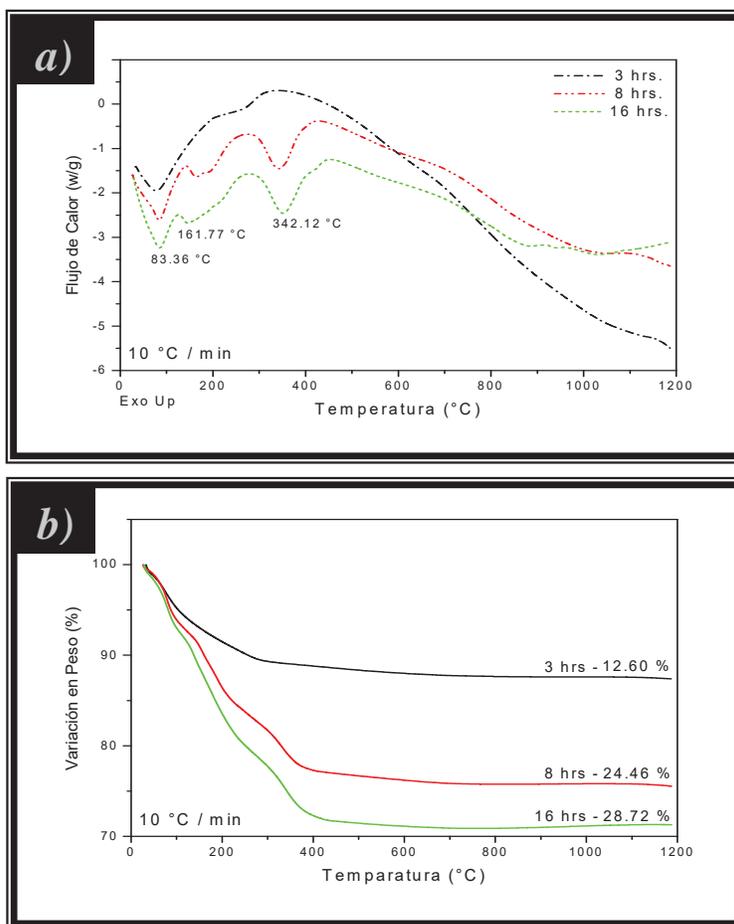
De la figura IV.21 d, se observa que al perder la hidratación los polvos quedan oxidados como se ilustra en la figura IV.23. Sin embargo, en este inciso se observa claramente la presencia de un pequeño pico de la posición de 100 % de intensidad de los planos (002) de la estructura hexagonal del BN quedando remanente en el difractograma. Aunque a la temperatura de 800 °C cuando precisamente la muestra es más cristalina, aparentemente el pico no aparece de forma clara.

#### IV.4.2.- Análisis térmicos gravimétricos y diferenciales (DSC-TGA).

La figura IV.24 a, corresponde a los experimentos de análisis calorimétrico diferencial (DSC), realizados a las muestras con diferentes tiempos de molienda (3, 8 y 16 hrs.). La velocidad de dicho experimento fue 10 °C/min., a partir de 25 °C y hasta 1200 °C. En la curva correspondiente a 16 hrs., se pueden apreciar tres picos endotérmicos, los cuales corresponden a diferentes transformaciones de fase. Aparecen picos a 83, 162 y 342 °C, en donde el último es el que involucra un cambio de calor mayor. De esta gráfica puede ser observado también que a medida que el tiempo de molienda se incrementa los picos de transformación se vuelven más pronunciados.

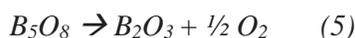
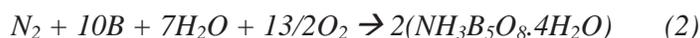
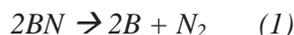
Fue comentado ya en la sección correspondiente a DRX que los polvos presentan una fase hidratada observada desde la temperatura de 100 °C y que por encima de la

temperatura de 400 °C una fase de óxido de boro es encontrada. De acuerdo a estos resultados puede deducirse que la gran reducción de tamaño de cristal observado a través de DRX, induce la descomposición del nitruro de boro. Aunque ampliamente es sabido que la reducción en el tamaño del cristal incrementa la actividad superficial de cualquier material. Particularmente en este trabajo se está poniendo en evidencia la gran actividad química de superficie del BN, dada la formación del compuesto hidratado. Experimentos anteriores han sugerido que el BN es un material que puede ser utilizado para el almacenamiento de hidrógeno [78]. Los experimentos aquí efectuados sugieren la misma utilidad en convenio con dichos trabajos. La figura IV.24 b, muestra la pérdida de peso obtenida durante el calentamiento de los polvos como función del tiempo de molienda. Puede claramente ser observado que con el incremento en el tiempo del proceso existe una mayor pérdida de peso en el material, estos resultados concuerdan con los obtenidos presentados en la figura del inciso a). La muestra correspondiente a 16 hrs., alcanza hasta una pérdida de peso de 28.72 %.



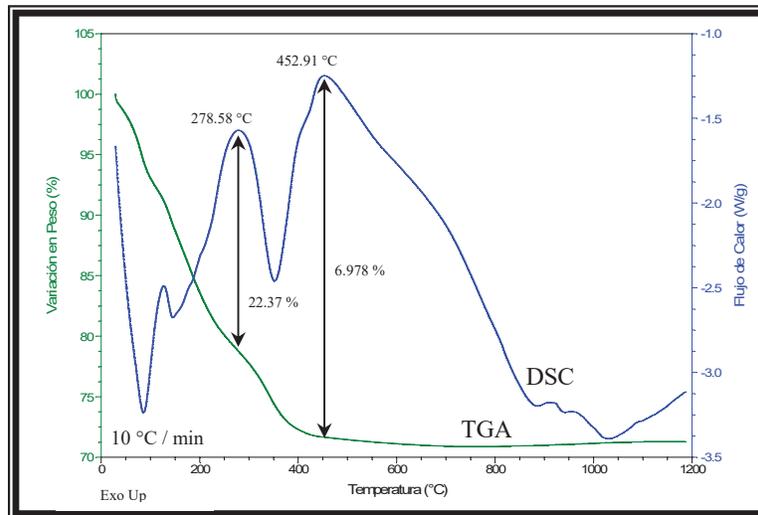
**Figura IV.24.** Análisis térmicos gravimétricos y diferenciales de polvos molidos durante 3, 8 y 16 hrs. a) DSC y b) TGA.

Tanto los resultados de DSC como los TGA, sugieren que con el incremento de la temperatura, se genera la pérdida de humedad de los polvos de composición  $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para finalmente obtener los polvos como óxido de boro. Por supuesto que la pérdida de la estructura hexagonal de BN, debe afectar a los polvos tratados bajo estas condiciones sobre la cantidad de BN presente y por lo tanto, la cantidad de nanoestructuras esperadas en forma de tubos. Con respecto a la descomposición del BN se sugieren los siguientes mecanismos:



Por un lado la reducción tan drástica en el tamaño de cristal observada tanto por DRX como por TEM, y por otro lado, la presencia de una gran densidad de defectos planares indicaron un gran desorden en el material ó lo que es lo mismo un gran tamaño de la cristalita. Estos resultados sugieren influencia en la desestabilización del enlace del BN por causa de la hidratación del material; cabe mencionar que el compuesto hidratado fue bien determinado por DRX. El proceso de hidratación fue observado a temperatura ambiente, ya que los polvos analizados fueron también observados por DRX a temperatura ambiente. Por tanto, para obtener la fase hidratada los mecanismos (1) y (2) son coherentes entre sí. El mecanismo (3), es designado dada la pérdida en peso (figura IV.25) observada a través de TGA (22.37 %) y por el cálculo estequiométrico (25.56 %). Similarmente el mecanismo (4) es propuesto debido al % de pérdida calculado (8.54 %) y medido (6.97 %) en TGA.

Combinando esto con los estudios de DRX por arriba de 800 °C la estructura presente es un óxido. Posteriormente el óxido se descompondría generando el compuesto mostrado en el mecanismo (5), el cual fue determinado por la técnica de DRX. Es importante recordar que el objetivo del proceso de molienda mecánica es precisamente reducir el tamaño de cristal para generar lo que llamamos nucleación. Sin embargo, una gran reducción del tamaño de cristal, ahora apoya la descomposición del BN, lo que sugiere un mejor trato de los mismos.

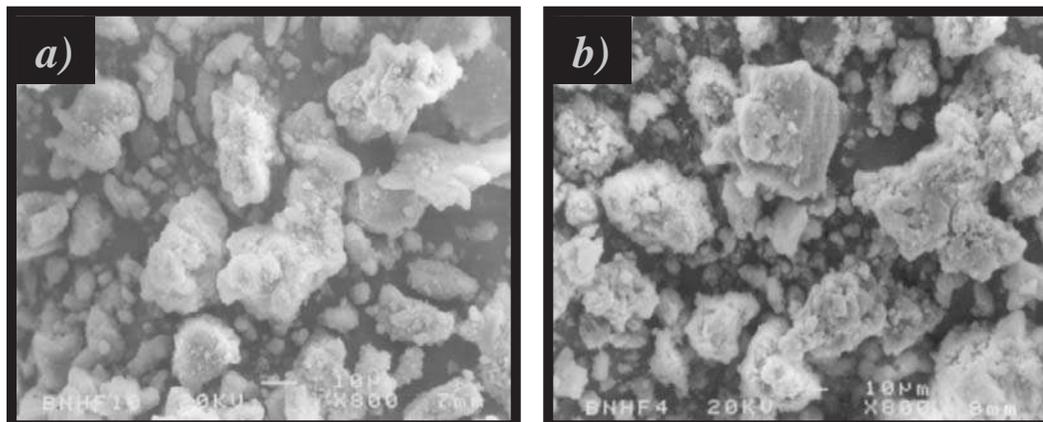


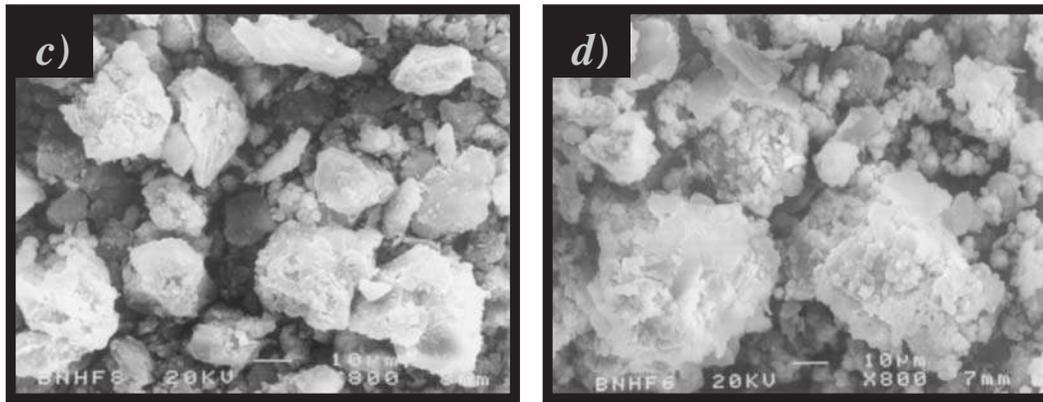
**Figura IV.25.** DSC y TGA obtenidos de la muestra de 16 hrs de molienda, en donde se muestran los porcentajes de pérdida de peso para las diferentes transformaciones.

#### IV.4.3.-Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Con el propósito de observar más detalles estructurales de los polvos respecto a la parte morfológica, la cual es interesante a partir del tratamiento térmico realizado; se llevaron a cabo análisis a través de MEB tanto a altas como a bajas ampliaciones. Cabe mencionar que la DRX no ilustra el detalle morfológico de los polvos y un estudio por MET es bastante caro, para ello de tal forma quedan justificados estos resultados.

La figura IV.26 (incisos a-d), ilustra la morfología de los polvos para la muestra molida por 8 hrs. El inciso a), corresponde a las condiciones de 400 °C por 5 minutos, el inciso b) a 400 °C por 25 minutos de recocido, el inciso c) a 800 °C por 5 minutos y el inciso d) a 800 °C por 25 minutos.

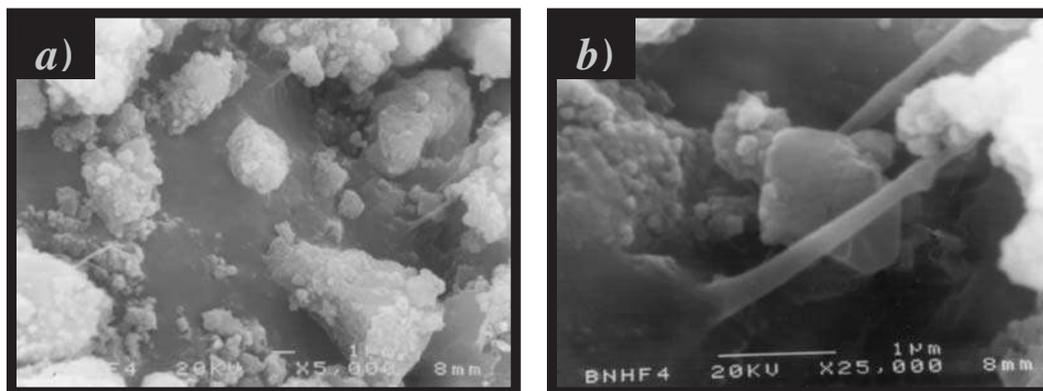




**Figura IV.26.** Micrografías a 800 X de la morfología de polvos de BN molidos por 8 hrs en el vial de WC con tratamiento térmico. a) 400 °C – 5 min, b) 400 °C – 25 min, c) 800 °C – 5 min y d) 800 °C – 25 min.

Puede observarse claramente a 800 X para ambas condiciones de temperatura, un aspecto morfológico diferente, a medida que se incrementa el tiempo y la temperatura de recocido. Se noto incluso a simple vista que los polvos resultaron en una aglomeración creciente. Sin embargo, este proceso es mas claramente observado en la imagen del inciso d) 800 °C por 25 minutos, en donde se aprecian granos planos, tipo hojuelas característicos de un sinterizado del material.

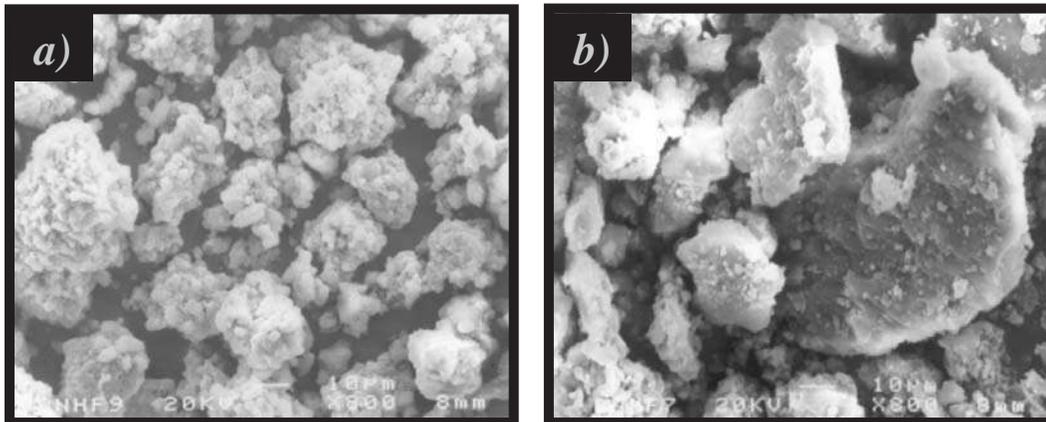
En varias zonas de la muestra recocida a 400 °C fueron observados crecimientos de estructura en forma de barras como los mostrados en las figuras IV.27 a y b. Las cuales se presentan a diferentes ampliaciones 5000 y 25000 X. Aunque estas estructuras tienen forma de tubo, el tamaño de las mismas es gigantesco con respecto a los nanotubos esperados. De acuerdo con los resultados obtenidos a través de DRX y DSC, en donde se identificó un proceso de hidratación de los polvos de BN, sugerimos que la presencia de estas morfologías se desarrolla principalmente como resultado de dicho proceso.



**Figura IV.27.** Micrografías del crecimiento de estructuras en forma de barras en los polvos de BN molidos por 8 hrs y recocidos a 400 °C a diferentes ampliaciones. a) 5000 X y b) 25000 X.

Similarmente, de acuerdo a los resultados de DRX, por arriba de 400 °C la muestra se deshidrata dejando ahora a los polvos en estado solo de oxidación. De donde observamos un mayor aglomerado de los mismos tal y como se muestra en las figuras IV.26 b y d.

Idénticos resultados fueron observados para el caso de los polvos molidos por 16 hrs (figuras IV.28 a y b), en donde grandes aglomerados son observados como resultado de un proceso de sinterización. Sin embargo, se logra observar que el fenómeno de aglomeración es mas evidente para este tiempo de molienda, lo cual resulta lógico desde la consideración de que a mayor tiempo de molienda menores tamaños de partícula y mas posibilidad de aglomeración, aunque, si pensamos también en el proceso de deshidratación de los polvos, mencionado de acuerdo a los resultados de DRX, los polvos tendrían aún mas porosidad y tendencia a aglomerarse, lo cual es observado en la figura IV.28 b.



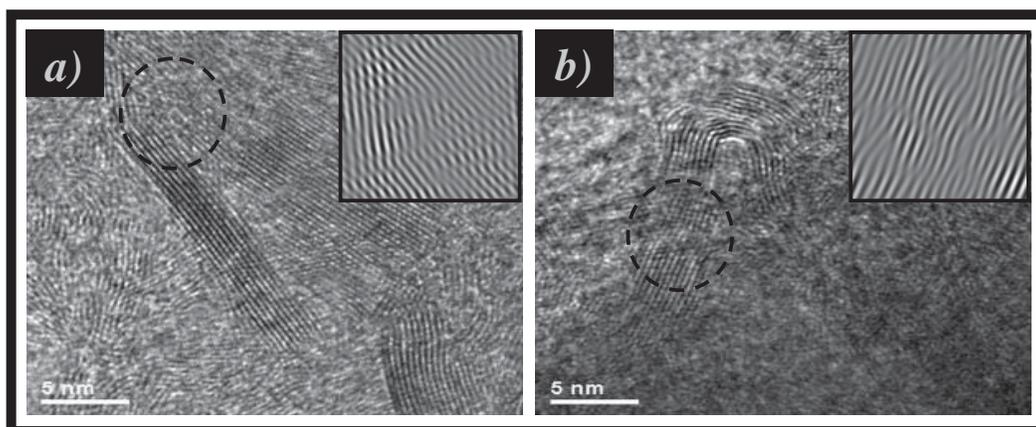
**Figura IV.28.** Micrografías a 800 X de la morfología de polvos de BN molidos por 16 hrs en el vial de WC con tratamiento térmico. a) 400 °C por 5 min y b) 800 °C por 5 min.

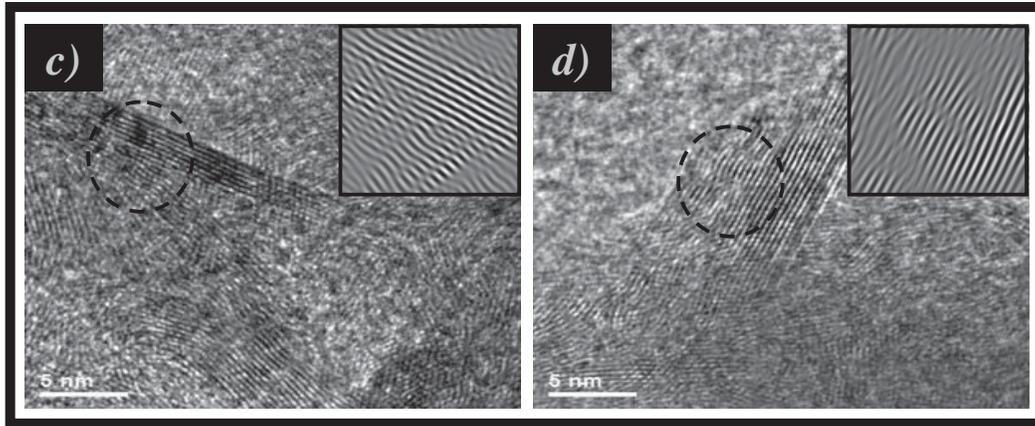
#### IV.4.4.- Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Como se explicó en la sección IV.3 dedicada a los resultados observados por microscopía electrónica de transmisión, de polvos antes del recocido. El contraste mostrado en la figura IV.16 corresponde a una nanoestructura en forma de nanorrodillo o nanotubo. La figura IV.29 a, muestra ahora las nanoestructuras observadas después de 8 horas de molienda con un tratamiento de 400 °C por 25 minutos, en donde se puede observar claramente el mismo tipo de contraste anteriormente mostrado en la figura IV.16. En estas imágenes es evidente la presencia de varios cristalitas alargados con

orientación preferencial, según lo discutido en la sección de TEM de polvos sin tratamiento térmico. La figura IV.29 b y c, ilustra las características de las nanoestructuras en donde estas se doblan, este detalle ha sido ampliamente observado en nanotubos de carbón <sup>[53]</sup>. La curvatura observada indica que, en general, el material presenta varios defectos planares principalmente dislocaciones parciales, como se indica en todos los recuadros de la figura IV.29. Estos recuadros provienen de la zona en cerrada con un círculo dentro de cada fotografía de alta resolución, en donde, se trata de filtrar la imagen para resaltar estos defectos planares. En cada recuadro aparece el perfil de intensidad de las líneas de extinción, provenientes de la imagen en donde estas presentan la dislocación parcial y un cambio como ruptura y esfuerzo residual del nanotubo observado.

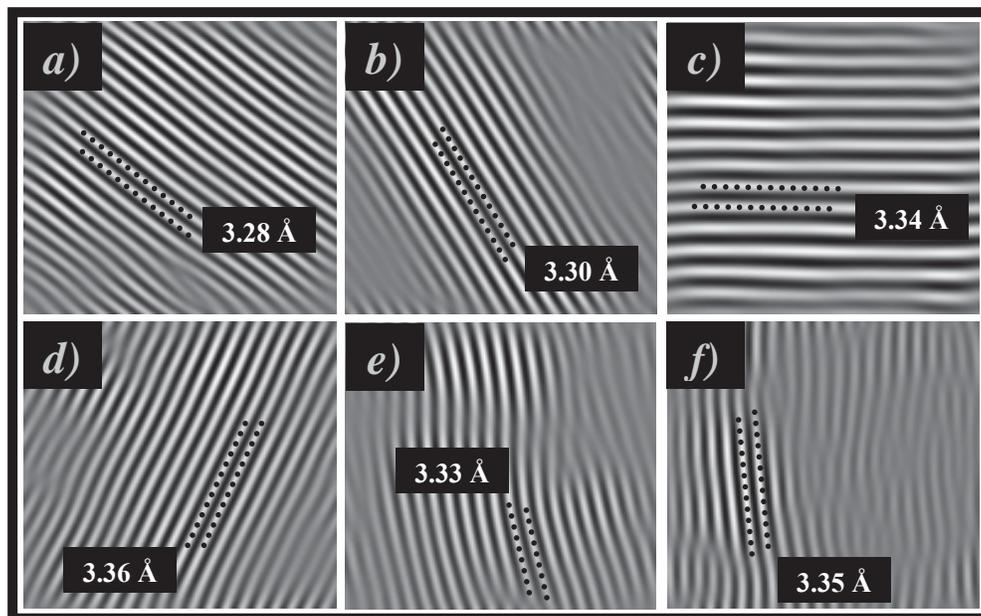
Como se mostró en la figura IV.19, a mayor tiempo de molienda mayor reducción del tamaño de cristal. En estas imágenes es notado también que los cristalitas alargados son en dimensiones menores a aquellos mostrados por la muestra sin tratamiento térmico. La evidencia de mayor doblez o curvatura en estas estructuras es como resultado del cambio en las condiciones de molienda, propuestas por la presencia de Hf en el material, el cual como se menciona en la figura IV.19, pasiva la cinética de reducción del tamaño de cristal proporcionando una mayor energía administrada para el doblez de tales estructuras. Siendo el mecanismo la presencia de cadenas de dislocaciones parciales. En donde las evidencias de las dislocaciones se encuentran hacia el interior del cristal debido a la inducción de difusión durante el proceso de molienda (8 hrs.). Lo que involucra estrés en el material lo cual facilita la separación y ruptura del cristal en partes como es comúnmente observado en las imágenes. La evidencia de defectos planares es también mostrada dada la irregularidad lineal de las líneas de extinción.





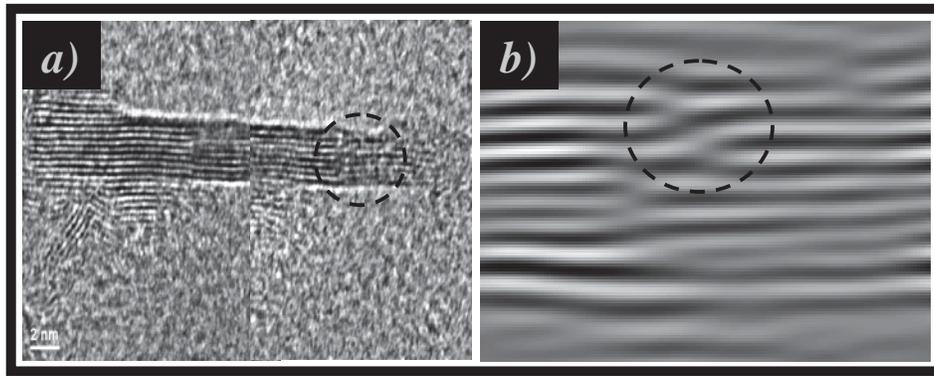
**Figura IV.29.** Imágenes de las nanoestructuras obtenidas después de 8 hrs., de molienda con un recocido a 400 °C por 25 min. a) Contraste de los cristales, b), c) Características de las nanoestructuras y d) Defectos estructurales.

La figura IV.30 a-f, corresponde a varias imágenes filtradas (IFFT) obtenidas mediante el programa de CRISP; de las figuras IV.29 a-d y IV.31 a. Estas imágenes se han obtenido para realizar las mediciones con mayor certidumbre de las distancias interplanares de la estructura bajo estudio. Como es observado de las mismas, las distancias (3.28 Å) coinciden con los planos (002) de la estructura hexagonal del BN.



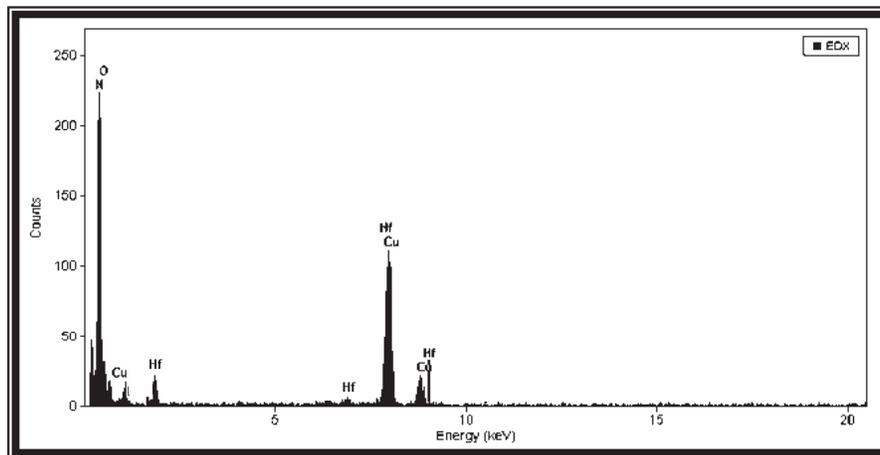
**Figura IV.30.** Imágenes filtradas de diferentes zonas de las nanoestructuras (nanotubos) obtenidas, en donde se indican las distancias interplanares medidas.

Sin embargo, en la figura IV.31 a y b, es muy claro observar que la reducción en espesor del cristal viene acompañada de dislocaciones parciales. Pareciendo ser este el mecanismo de reducción de tamaño de cristal.



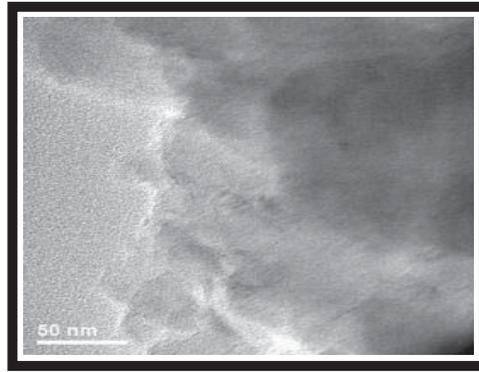
**Figura IV.31.** Figuras en donde se observa la presencia de dislocaciones parciales.  
a) HREM y b) Filtrada.

La figura IV.32, muestra los análisis químicos efectuados a un nanorrodillo. Aunque es difícil la determinación por EDS de los elementos B y N, este análisis fue realizado para conocer la posibilidad de impurezas en el material. Como se muestra en dicho análisis solo pequeñas cantidades de Hf están presentes, y la aparición de los picos de Cu dada la composición de la rejilla utilizada (Cu). Es importante mencionar que la etiqueta de los picos de N y O sobre el pico del espectrograma se encuentra cerca del límite de detección de la técnica.



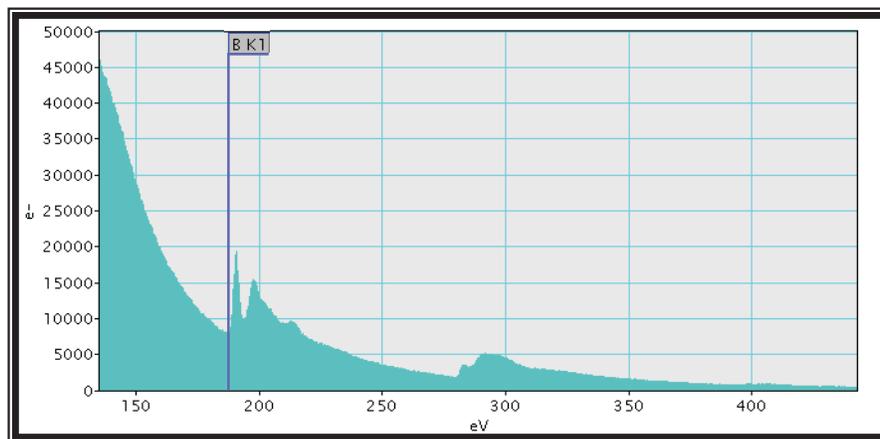
**Figura IV.32.** Análisis químico por EDS de un nanotubo obtenido después de 8 hrs de molienda y un recocido a 400 °C por 25 minutos.

Por otro lado, regiones cristalinas como las mostradas en las anteriores imágenes no fueron fáciles de encontrar durante el ensayo de microscopía, ya que las zonas más comúnmente encontradas no mostraban cristales alargados y fueron semejantes a la imagen que se presenta en la figura IV.33.



**Figura IV.33.** Imagen representativa del espécimen (8hrs., a 400 °C por 25 min.) mostrando el contraste mas comúnmente observado para estas condiciones.

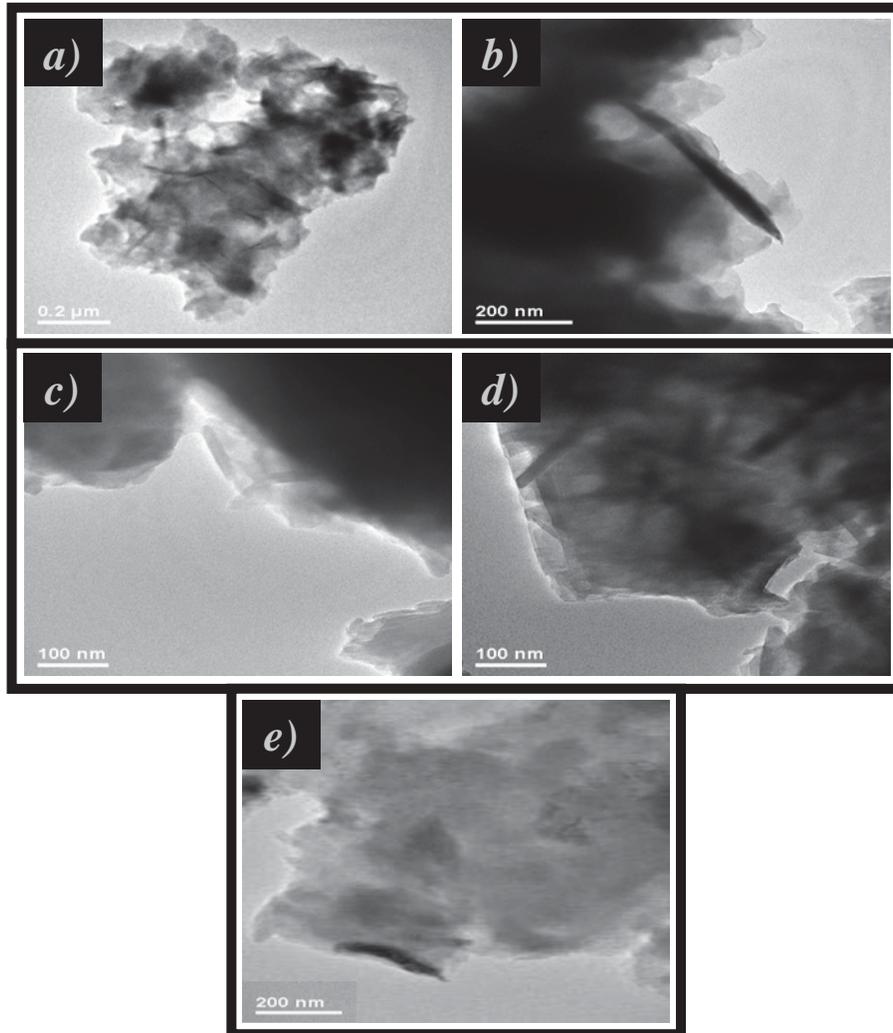
La figura IV.34, corresponde a los análisis obtenidos a través de la técnica de EELS de una zona general de la figura IV.29, en donde se aprecia la presencia de B, elemento que no puede ser determinado por EDS y que demuestra la evidencia de la estructura citada.



**Figura IV.34.** Microanálisis de energía perdida para elementos ligeros (EELS) de la zona en donde se encuentra la mayor concentración de las nanoestructuras (8 hrs., a 400 °C por 25 min.), denotando la presencia de boro.

En lo que respecta a la muestra de 16 horas de molienda tratada a 400 °C por 25 minutos; se observa un comportamiento similar al observado en la muestra anterior. La figura IV.35 a-e, muestra diferentes aspectos estructurales, siendo el mas importante por destacar el que representa al crecimiento de los cristales alargados (nanotubos), los cuales tienden a ser mas ordenados con respecto a los de la muestra molida por 8 horas. Es decir los nanocristales se observan mas definidos y con menos curvatura. Esto puede ser el resultado de un tamaño de cristal más reducido obtenido como consecuencia de las 16 horas de molienda. Además, cabe mencionar que al igual que en la muestra de 8

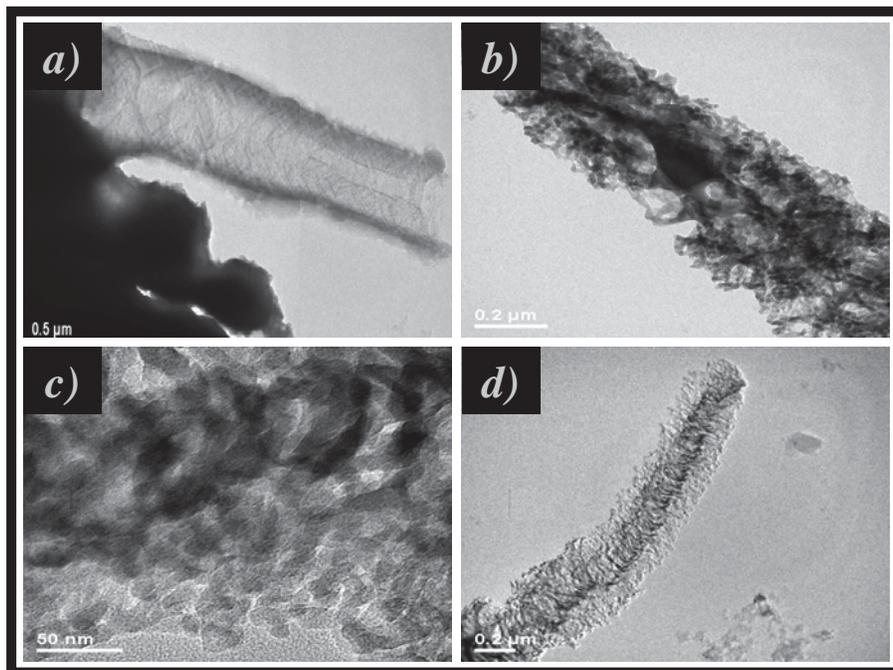
hrs., de molienda la cantidad de sección en donde fueron encontrados estos nanotubos es relativamente pequeña. La figura IV.35 e, ilustra una región representativa de las regiones en donde existe ausencia de nanoestructuras. Estos resultados son muy consistentes con los obtenidos por DRX y análisis térmicos (DSC y TGA), en donde se atribuye la pérdida de la estructura hexagonal a la hidratación de los polvos del material. Como consecuencia de este fenómeno, las regiones observables ricas en BN son bastante limitadas.



**Figura IV.35.** a)-e) Diferentes aspectos estructurales obtenidos por MET después de 16 hrs de molienda con un tratamiento de recocido a 400 °C por 25 min.

En lo que respecta a las muestras observadas a 600 °C; como ya se mencionó anteriormente en la sección de DRX por debajo de 400 °C, las muestras han sufrido un proceso de hidratación severo y subsecuentemente la deshidratación de las mismas, dejando a los polvos en estado oxidado.

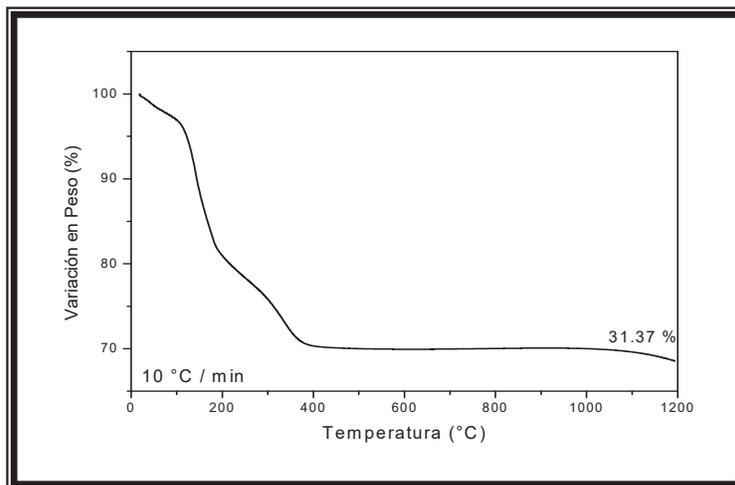
Durante la observación de la sección de MEB, fue comentado que la morfología en forma tubular observada es debida muy probablemente a aquella estructura hidratada, la figura IV.36 a, ilustra la misma morfología ilustrada por MET para una muestra recocida a 800 °C. Sin embargo, por encima de esta temperatura se comprobó a través de DSC y TGA que la fase estable para esta condición es una fase óxido. Esto vendría de la consecuencia de la deshidratación de aquella fase y por lo tanto la observación del mismo tipo de estructura alargada pero con una gran porosidad. Este mismo comportamiento es claramente observado en los incisos b), c) y d) de la figura IV.36, en donde se conserva la morfología de la estructura pero en estado poroso. En este sentido la morfología de esta fase sería de gran interés por la cantidad de área superficial expuesta.



**Figura IV.36.** Resultados observados a través de MET para una muestra con 16 hrs., de molienda y un recocido de 800 °C por 5 min. a) Morfología del hidrato, b), c) y d) Estructuras porosas producto del tratamiento.

Por ejemplo, la figura IV.37, corresponde a un análisis termogravimétrico diferencial de los polvos molidos por 16 horas y tratados a 800 °C. Esta muestra es idéntica a la mostrada en la figura IV.36. Puede observarse que la muestra ha tenido una pérdida de peso cercana al 31.5 %, esta situación puede estar asociada con la cantidad de área superficial expuesta de la misma y con su exposición al medio ambiente absorbiendo

específicamente la humedad. Es muy importante hacer notar que este % wt perdido es inclusive superior al que se obtuvo del resultado de la hidratación de BN.



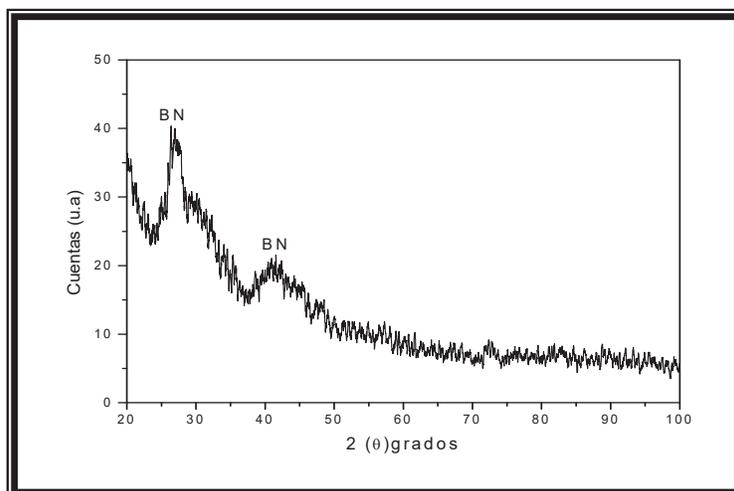
**Figura IV.37.** TGA de los polvos molidos en donde se observa como debido a la porosidad del material este tiende a humedecerse en mayor proporción.

#### **IV.5.-Resultados obtenidos de polvos molidos durante 32 horas en el vial de WC.**

##### *IV.5.1.- Caracterización por DRX y Análisis térmico y gravimétrico (DSC-TGA).*

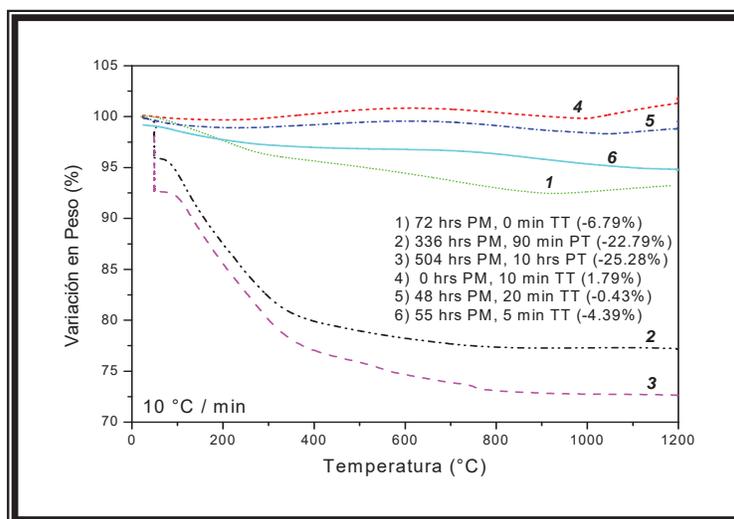
Es importante mencionar que las muestras aquí presentadas fueron tratadas en diferentes condiciones con respecto a las muestras anteriores. Entre estas diferencias se encuentran las siguientes: primero, estas muestras fueron molidas a un mayor tiempo de molienda (32 hrs.), segundo, las muestras fueron tratadas térmicamente a la temperatura de 1200 °C utilizando una atmósfera de nitrógeno con un flujo controlado y finalmente se tomaron algunas consideraciones simples para el tratamiento de los polvos post molienda (PM).

La figura IV.38, corresponde a un patrón de difracción de RX, en donde se aprecia la estructura de BN después del tratamiento a 1200 °C por 5 minutos. Puede notarse el crecimiento de las reflexiones de BN en comparación al difractograma correspondiente al mismo tiempo pero sin tratamiento térmico (figura IV.18). Sin embargo, el tamaño de cristal sigue siendo nanométrico y sería imposible en este punto asegurar que el fenómeno de hidratación fuera evitado con las presentes condiciones.



**Figura IV.38.** Patrón de difracción de rayos X de la muestra molida a 32 hrs con un tratamiento térmico de 1200 °C por 5 minutos.

Por tanto, para comprobar esto se realizaron nuevamente estudios de DSC y TGA, los cuales son presentados en la figura IV.39 a-c. En donde estas figuras presentan los resultados obtenidos para las diferentes condiciones utilizadas de los polvos post molienda de BN. La figura IV.39, presenta varios experimentos de TGA, para dos diferentes moliendas de 32 hrs., la curva No. 1, corresponde a los polvos tratados inmediatamente después de la molienda. Sin embargo, con un tiempo de permanencia con el contenedor post molienda de aproximadamente 72 hrs. De esta gráfica se observa una pérdida de peso aproximada de 6.8 % que comparada con las mostradas para las muestras anteriores (3, 8 y 16 hrs.) es mínima. Este resultado indica que la muestra deberá ser tratada en condiciones mínimas de contacto con el aire y humedad. La curva No. 2, corresponde a los resultados obtenidos después de un pretratamiento (PT) de la misma muestra anterior realizado a 50 °C por 90 min., con el propósito de reducir al máximo la humedad, sin embargo, puede ser observada una pérdida de peso de 22.8 % incrementándose mucho mas esta perdida en comparación a la muestra de la curva 1. La diferencia entre ambas muestras fue solamente que esta última fue tratada después de dos semanas respecto a la anterior, situación que indica una mucho mayor absorción de vapor de agua. La curva No. 3, pertenece a la misma muestra anterior, sin embargo, se trata de incrementar el tiempo de pretratamiento para eliminar la humedad alcanzando hasta 10 hrs., de tiempo de secado de los polvos. Puede notarse que existe un incremento aún mayor en perdida de peso igual a 25.3 %, situación que es debida a que esta muestra fue sometida a este, después de tres semanas de post molienda del material.



**Figura IV.39.** TGA de la muestra correspondiente a 32 hrs de molienda con un tratamiento a 1200 °C. 1), 2), 3) Trato de las muestras sin control y 4), 5), 6) Condiciones controladas.

Este comportamiento del material (polvos de BN) indica un proceso de adsorción (físico) del agua y comprueba la quimisorción o absorción con reacción denotada también en las curvas anteriores de DSC cuyo perfil fue endotérmico característico de una reacción química o descomposición cuyos calores de transformación son mayores con respecto a una transformación de fase (picos exotérmicos).

Como el objeto en particular es determinar las condiciones para las cuales nanotubos de BN pueden ser obtenidos a través de este proceso mecano-térmico. Una molienda extra de 32 hrs., debió nuevamente ser efectuada, con el propósito de tomar mayores consideraciones en el cuidado de los polvos. En esta molienda se evito lo mas posible de abrir el contenedor, además, este fue colocado dentro de un desecador provisto de sílica gel.

La curva No. 4, corresponde a los polvos tratados inmediatamente después del proceso de molienda a una temperatura de 1200 °C por 10 min. Mientras que la curva No. 5, corresponde a 20 minutos de tratamiento (1200 °C) y después de 48 hrs., de efectuada la molienda, y finalmente la curva No. 6, corresponde a 5 minutos de tratamiento térmico (TT) a 1200 °C, después de 55 horas de haberse molido. En todas estas curvas puede notarse característicamente la reducción de la perdida de peso debido a el tratamiento especial de los polvos post molienda, pero además, en estas muestras fue variado el tiempo del posible crecimiento de los nanotubos de BN a 1200 °C.

Cabe mencionar aquí que estos polvos no tienen evidencia de transformación por reacción química como es observado en la figura IV.40 a. A diferencia de los pequeños pero existentes picos endotérmicos de la descomposición del BN (figura IV.40 b). Así la expectativa de encontrar nanotubos de mejor calidad y/o cantidad a los ya mostrados en imágenes de microscopia (HREM) anteriores es mucho más atractiva.

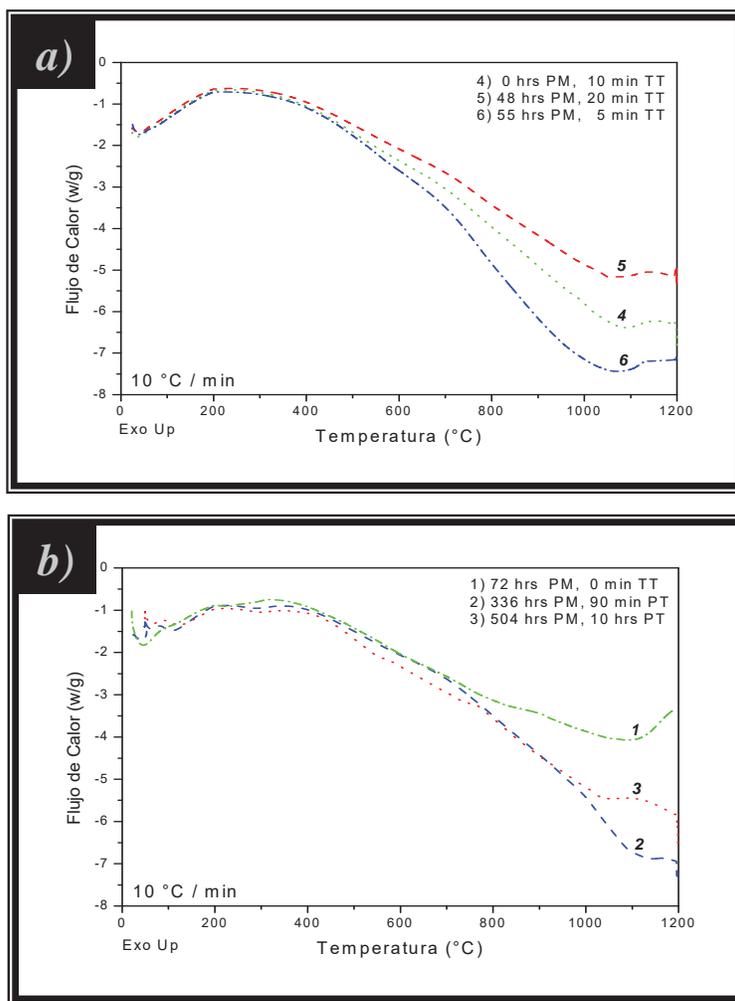


Figura IV.40. DSC correspondiente a la muestra molida por 32 hrs con un tratamiento a 1200 °C bajo diferente manejo de los polvos. a) Controlado y B) No controlado.

La figura IV.41, corresponde a un análisis de DSC realizado a un muestra de AlN después de 30 hrs., de molienda, esta figura ha sido colocada aquí con el propósito de hacer una comparación en la pérdida de humedad entre ambos materiales (BN y AlN). Esta comparación sale a partir de que ambos fueron molidos aproximadamente por 30 hrs., en el mismo tipo de molino SPEX y con aproximadamente las mismas variables de molienda (relación peso de bolas a peso de muestra).

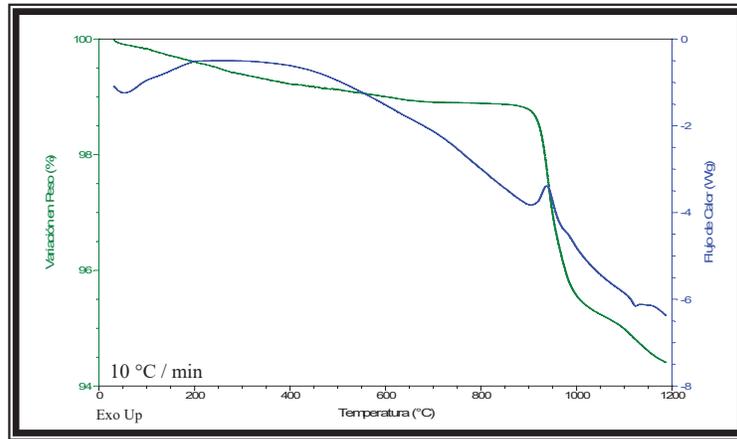


Figura IV.41. DSC correspondiente a una muestra de AlN molida por 30 hrs.

De aquí el tamaño de cristal en ambos es nanométrico, sin embargo, de esta figura puede observarse que el máximo valor de pérdida de humedad alcanza 5 %, mucho más inferior al obtenido bajo las mismas condiciones para BN (30 %). Cabe mencionar que la muestra de AlN ensayada son polvos que se encuentran fuera del contenedor por más de 6 meses. De aquí que se afirme, nuevamente, la gran actividad superficial del BN.

#### IV.5.2.- Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET).

La figura IV.42, corresponde a los análisis de TEM realizados a la muestra de BN de menor humedad con un tiempo de tratamiento de cero horas. La imagen de campo claro indica la formación de alta calidad de nanotubos obtenidos después del refinamiento de las condiciones experimentales realizado.

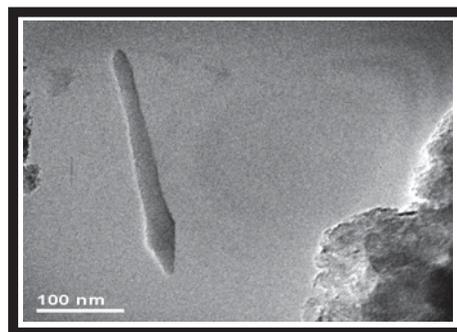
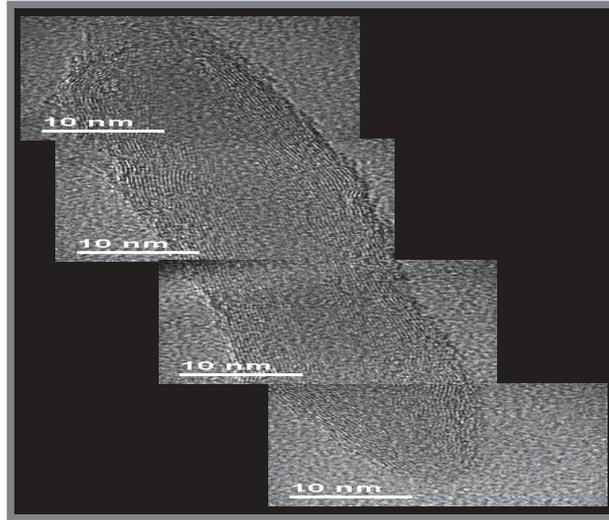


Figura IV.42. Imagen de campo claro correspondiente a la muestra molida por 32 hrs., sin tratamiento térmico.

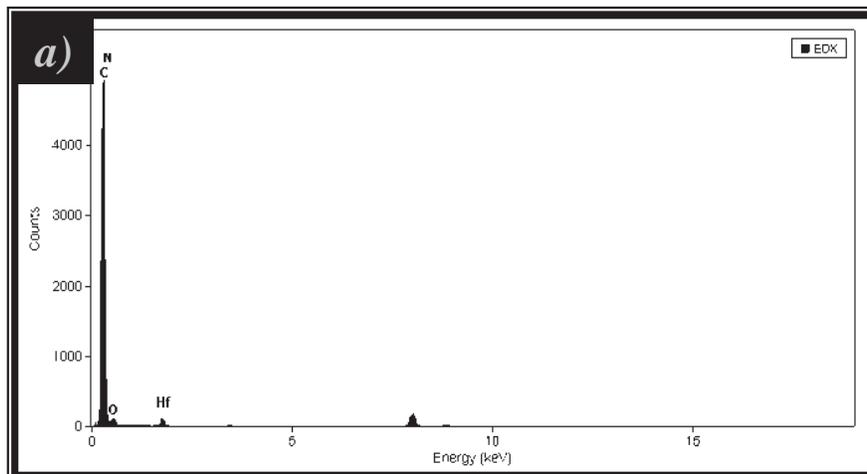
En la figura IV.43, correspondiente a varias imágenes de HREM integradas para formar el nanotubo de la figura IV.43, se puede observar en las orillas del mismo líneas de extinción características de la reducción de espesor, generadas por un cuerpo que

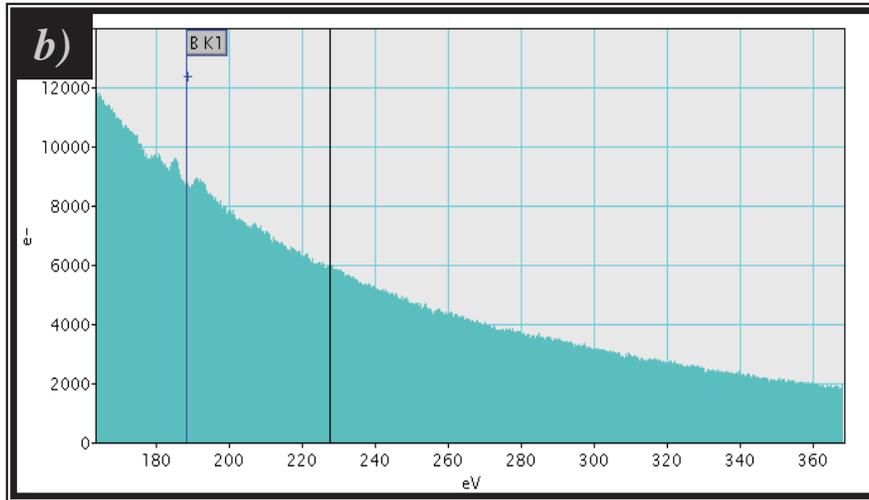
dispersa en esa zona las ondas electrónicas que interactúan a través de el. Las mediciones experimentales de tales líneas corresponden a la distancia de 2.21 Å



**Figura IV.43.** Recopilación de imágenes de HREM correspondientes al nanotubo de la figura IV.42.

Complementariamente la figura IV.44 a, ilustra la composición química por EDS, varias veces efectuada del espécimen, la cual es consistente con los elementos de la muestra, ya que este sólo muestra la presencia de Hf, elemento adicionado y Cu del material de la rejilla, indicándonos así, que este no presenta otro tipo de elemento que no sea por debajo de un número atómico igual a 14, es claramente observable un pico intenso que puede ser de nitrógeno, infortunadamente en esta posición la técnica se encuentra en los límites de su capacidad para la detección clara de este elemento. Sin embargo, la figura IV.44 b, corresponde a un análisis obtenido por la técnica de EELS en donde, se puede apreciar claramente la presencia del pico 188 eV, característico del boro.





**Figura IV.44.** Análisis químicos correspondientes al espécimen (nanotubo) de la muestra molida por 32 hrs., sin tratamiento térmico. a) EDS y b) EELS.



## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

A través del análisis de los resultados obtenidos por las técnicas de DRX, MEB y MET, así como de los resultados termogravimétricos y diferenciales realizados durante el desarrollo del trabajo se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Nanotubos de nitruro de boro (BN) pueden ser producidos mediante el uso de un proceso mecano-térmico (molienda mecánica-tratamiento térmico).
2. El proceso utilizado permite la modificación de diferentes variables para determinar las mejores condiciones para la producción de las nanoestructuras.
3. La baja cantidad de nanotubos obtenidos bajo las condiciones utilizadas durante el desarrollo del presente trabajo se debe a la reacción entre el BN y el aire (humedad) del medio ambiente.
4. El hafnio (Hf) incremento la pasivación en la cinética de reducción del tamaño de cristal requiriéndose una mayor energía para disminuir más el tamaño de los polvos de BN.
5. El incremento en la energía administrada ocasiona el doblez de las nanoestructuras obtenidas, siendo el mecanismo la presencia de cadenas de dislocaciones parciales, sobre todo por la presencia del Hf.
6. Es evidente que durante el proceso de molienda del compuesto de nitruro de boro, este tiende a descomponerse.
7. Las mejores condiciones para el crecimiento de nanoestructuras de BN, fueron obtenidas para grandes tiempos de molienda (32 hrs.), altas temperaturas (1200 °C) y condiciones de atmósfera controlada de nitrógeno durante el tratamiento y control post molienda de los polvos producidos.

### SUGERENCIA:

La gran actividad superficial de los polvos de nitruro de boro puede ser utilizada para la absorción de hidrógeno.



## *REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.P Pope and R. Darolia, MRS Bulletin, May 1996, p. 30-36.
- [2] S. L. Hoyt, AIME Trans., (1930), 89, pp, 9-20.
- [3] Benjamin JS. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. Met Trans 1970; 1:2943.
- [4] Koch, C.C., Cavin O. B., McKamey C. G., and Scorbrough J. O. Appl. Phys. Lett., (1983), 43, pp. 1017-1019.
- [5] C. Suryanarayana / Progress in Materials Science 46 (2001) 1±184
- [6] P. Matteazzi, G. Le. Caer, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 2749.
- [7] Y. Q. Wang, L. M. Cao X. F Duan “Amorphous feather-like boron nanowires”, Elsevier Science Direct Chemical Physics Letters 367 (2003) 495-499.
- [8] R. Esparza, G. Rosas, J. Ascencio, R. Pérez, “Effects of Minor Element Additions to the Nanocrystalline FeAl Intermetallic Alloy Obtained by Mechanical Alloying”, Materials and Manufacturing Processes Volume 20, Number 5 (2005) pp.823-832.
- [9] Barua P, Murty B. S., Srinivas V., “Mechanical Alloying of AlCuFe elemental powder”, Mat. Sci. Eng. A Struct 304, 863-866 SP. Iss May 31 (2001).
- [10] Ning-Sheng Xu, Shao-Zhi Deng, Jun Chen, “Nanomaterials for field electron emission: preparation, characterization and application”, Elsevier Science Direct Ultramicroscopy 95 (2003) 19-28.
- [11] Benjamin JS. Mechanical alloying. Scient Amer 1976; 234:40.
- [12] Benjamin JS, Schelleng RD. Dispersion strengthened aluminium–magnesium alloy made by mechanical alloying. Met Trans A 1981; 12:1827.
- [13] Tonejc A, Duzičević D, Tonejc AM. Mater Sci and Engng 1991; A134:1372±5.
- [14] El-Eskandarany MS. Metall Mater Trans 1996; A27:2374±82.
- [15] Abe O, Suzuki Y. Mater Sci Forum 1996; 225-227:563±8.
- [16] Fukunaga T, Nakamura K, Suzuki K, Mizutani U. J Non-Cryst Solids 1990; 117±118:700±3.
- [17] Sakurai K, Lee CH, Kuroda N, Fukunaga T, Mizutani U. J Appl Phys 1994; 75:7752±5.
- [18] Harringa JL, Cook BA, Beaudry BJ. J Mater Sci 1992; 27:801±4.
- [19] Kaloshkin SD, Tomlin IA, Andrianov GA, Baldokhin UV, Shelekhov EV. Mater Sci Forum 1997; 235±238:565±70.
- [20] Benjamin, J.S., Volin, T.E., The mechanism of mechanical alloying, Metallurgical Transactions, 5, (1974), pp. 1929.
- [21] Kuschkle, W.M., Keller, R.M., Grahle, P., Mason, R., Arzt, E., Mechanisms of powder milling investigated by X-ray diffraction and quantitative metallography, Metallkunde, 86, (1995), pp. 804.

- [22] Koch CC. *Internat J Mechanochem and Mech Alloying* 1994; 1:56±67.
- [23] Schwarz RB, Koch CC. *Appl Phys Lett* 1986; 49:146±8.
- [24] Davis RM, McDermott B, Koch CC. *Metall Trans* 1988; A19:2867±74.
- [25] Maurice DR, Courtney TH. *Metall Trans* 1990; A21:289±303.
- [26] Bhattacharya AK, Arzt E. *Scripta Metall Mater* 1992; 27:749±54.
- [27] Magini M, Colella C, Guo W, Iasonna A, Martelli S, Padella F. *Internat J Mechanochem and Mech Alloying* 1994; 1:14±25.
- [28] Hoboken, NJ, "Introduction to nanotechnology" J. Wiley .Science & Engineering Library (T174.7 .P66 2003).
- [29] Smalley, R. E., "Nanotechnology and the next 50 years," Presentation to the University of Dallas Board of Councilors, <http://cnst.rice.edu/>, December 7, 1995.
- [30] Rennie, John, "Nanotech reality," *Science*, Vol. 282, No. 6, June 2000, p. 8.
- [31] Olson, Gregory B., "Designing a new material world," *Science*, Vol. 288, No. 5468, May 12, 2000, pp. 993-998.
- [32] Koch CC. *Nanostructured Mater* 1993; 2:109±29.
- [33] Suryanarayana C. *Internat Mater Rev* 1995; 40:41±64.
- [34] Gleiter H. *Prog Mater Sci* 1989; 33:223±315.
- [35] Suryanarayana C, Koch CC. In: Suryanarayana C, editor. *Non-equilibrium processing of materials*. Oxford: Pergamon, 1999. p.313±46.
- [36] Thompson JR, Politis C. *Europhys Lett* 1987; 3:199±205.
- [37] Shingu PH, Huang B, Nishitani SR, Nasu S. *Suppl Trans Japan Inst Metals* 1988; 29:3±10.
- [38] Hellstern E, Fecht HJ, Garland C, Johnson WL. In: McCandlish LE, Polk DE, Siegel RW, Kear BH, editors. *Multicomponent ultra fine microstructures*, vol. 132. Pittsburgh, PA: Mater. Res. Soc, 1989. p.137±42.
- [39] Li S, Wang K, Sun L, Wang Z. *Scripta Metall Mater* 1992; 27:437±42.
- [40] Eckert J, Holzer JC, Krill III CE, Johnson WL. *J Mater Res* 1992; 7:1751±61.
- [41] Börner I, Eckert J. *Mater Sci Forum* 1996; 225±227:377±82.
- [42] [www.goodfellow.com/csp/active/static/S/B\\_60.HTML](http://www.goodfellow.com/csp/active/static/S/B_60.HTML), Información del Material Nitruro de Boro (BN).
- [43] [es.wikipedia.org/wiki/Nitruro de boro](http://es.wikipedia.org/wiki/Nitruro_de_boro), De Wikipedia, la enciclopedia libre.
- [44] SHS Cerámicas S.A de C.V, Ficha de datos de BN, Marzo 2003, [www.shsceramics.com](http://www.shsceramics.com).
- [45] [www.momografias.com](http://www.momografias.com) / trabajos19 / propiedad – eléctrica - materiales “Proyecto de investigación de las propiedades eléctricas de los materiales”.
- [46] [www.ukabrasives.com/products/products8c](http://www.ukabrasives.com/products/products8c), Boron Nitride Products: Boron Nitride High Temperature Coatings.
- [47] [www.a-m.de/englisch/lexikon/bornitrid](http://www.a-m.de/englisch/lexikon/bornitrid), Boron nitride hexagonal and boron nitride cubic.

- [48] Boron Nitride Materials and Their Application in the Horizontal Continuous Casting of Steel; L.S. Sigl and K. Hunold, Elektroschmelzwerk Kempten GmbH; February 1991, I&SM-31.
- [49] [www.azom.com/details.asp](http://www.azom.com/details.asp), Properties and Information on Boron Nitride.
- [50] Linlin Chen, Haihui Ye, and Yury Gogotsi, "Synthesis of Boron Nitride Coating on Carbon Nanotubes", *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (1) 147-151 (2004).
- [51] Ying Chen, John Fitz Gerald P. Willis and James S. Williams; *Journal of Metastable and Nanocrystalline Material*, vol. 2-6, (1999), pg. 173-178.
- [52] Wei-Qiang Han, R. Brutchey, T. D. Tilley, and A. Zettl, "Activated Boron Nitride Derived from Activated Carbon", *Nano Letters*, vol. 4, No. 1 (2004), 173-176.
- [53] Y. Feldmann, E. Wasserman, D. Srolovitz and R. Tenne, "High-Rate, Gas-Phase, Growth of MoS<sub>2</sub> Nested Inorganic Fullerenes and Nanotubes", *Science*, 267 (1995) 222-225.
- [54] M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, K. Kurashima, "Synthesis of nanotubes and nanowires of silicon oxide", *Journal of materials science letters* 18 (1999), 1911-1913.
- [55] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, E. M. Vogl, L. Basumallick and C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.* 12 (3) (1997) 6004.
- [56] N.G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S.G. Louis and A. Zettl, "Boron Nitride Nanotubes", *Science*, 269 (1995) 966-967.
- [57] R. Tenne, A. K. Zettl, "Nanotubes from inorganic materials", in: M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris (Eds.), *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer Series Topics in Applied Physics, Vol. 80, Springer-Verlag, Berlin, 2001, pp. 81-112.
- [58] Seung Mi Lee and Young Hee Lee, "Electronic Structures of GaN Nanotubes", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 34, June 1999 pp. S253-S257.
- [59] Shimin Hou, Jiaying Zhang, Ziyong Shen, Xingyu Zhao, Zengquan Xue, "First-principles calculations on the open end of single-walled AlN nanotubes", *Physics E* 27 (2005) 45-50.
- [60] Ying Chen, John Fitz Gerald, S. Bulcock and James S. Williams; *Chemical Physics Letters*, vol. 299, (1999), pg. 260-264.
- [61] D. Goldberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura and H. Yusa, "Nanotubes in Boron Nitride Laser Heated at High Pressure", *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 2045-2047.
- [62] M. Terauchi, M. Tanaka, H. Matsuda, M. Takeda, K. Kimura, *J. Electron Microsc. I* (1997) 75.
- [63] A. Miravete y A. Chiminelli, "Modelización del comportamiento mecánico de materiales compuestos con nanotubos de carbón", VII Congreso de propiedades mecánicas de sólidos, Gandía (2002) 253-269.
- [64] P. Piquini, R. J. Baierle, T. M. Schmidt, and A. Fazzio, "Formation energy of native defects in BN nanotubes: an *ab initio* study", *Nanotechnology* 16 (2005) 827-831.

- [65] M. Menon, E. Richter and K. R. Subbaswamy, *J. Chem. Physics* 104, 5875 (1996).
- [66] Deepak Srivastava, Madhu Menon, and KyeongJae Cho, “Anisotropic nanomechanics of boron nitride nanotubes: Nanostructured skin effect”, *Physical Review B*, vol. 63, 195413 (2001).
- [67] B. G. Demczyk, J. Cumings, and A. Zettl, “Structure of boron nitride nanotubules”, *Applied Physics Letters*, vol. 78 No. 18 (2001) 2772-2774.
- [68] Reshef Tenne and Alex K. Zettl, “Nanotubes from Inorganic Materials”, *Applied Physics* 80 (2001) 81-112.
- [69] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima and T. Sato, *Commun.* 116, 1 (2000).
- [70] D. P. Yu, X. S. Sun, C.S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, H.D. Gu, K. M. Leung, G. W. Zhou, Dong, Z. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1966.
- [71] R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, K. R. Harikumar, G. Raina, J. P. Zhang, A. K. Cheethan, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 287 (1998) 671.
- [72] E. J. M. Hamilton, S.E. Dolan, C. M. Manm, H. O. Colijn, C. A. MacDonald and S. G. Shore, “Preparation of Amorphous Boron-Nitride and its Conversion to a Turbostratic”, Tubular form, *Science*, 260 (1993) 659-663.
- [73] Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder; Lian Gao and Jingguo Li; *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [11] 1982-84 (2003).
- [74] Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, N. G. Chopra, X. Blasé, Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl and R. Gronsky, “Synthesis of  $B_xC_yN_z$  Nanotubes”, *Phys. Rev. B*, 51 (1995) 11229-11232.
- [75] Wei-Qiang Han, W. Mickelson, John Cumings, and A. Zettl, “Transformation of  $B_xC_yN_z$  nanotubes to pure BN nanotubes”, *Applied Physics Letters* vol. 81, No. 6, 5 August 2002, 1110-1112.
- [76] L. Q. Xu, Y.Y. Peng, Z.Y. Meng, W.C. Yu, S.Y. Zhang, X.M. Liu, Y.T. Quian; *Chem. Mater.* 15, 2675 (2003).
- [77] Tadeo Oku, Ichihito Narita, “Calculation of  $H_2$  gas storage for boron nitride and carbon nanotubes studied from the cluster calculation”, *Physical B* 323 (2002) 216-218.
- [78] X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, M. L. Cohen, *Europhys. Lett.* 28 (1994) 335.
- [79] Microstructural Characterization of Silicon Nitride/Boron Nitride Nanocomposites; T. Kusunose, H. Kondo, Y. Yamamoto, M. Wada, T. Adachi, T. Sekino, T. Nakayama, and K. Niihara. (*Ceramic Nanomaterials and Nanotechnology*; Edited by Michael Z. Hu, Mark R. De Guire; Volume 137).
- [80] Synthesis and Characterization of  $\beta$ -SiC Nanowires and h-BN Sheathed  $\beta$ -SiC Nanocables; Karine Sauling-Wenger, David Cornu, Fernand Chassagneux, Gabriel Ferro and Philippe Miele. (*Ceramic Nanomaterials and Nanotechnology*; Edited by Michael Z. Hu, Mark R. De Guire; Volume 137).



## *PUBLICADOS Y PRESENTACIONES*

G. ROSAS<sup>1</sup>  
J. SISTOS<sup>1</sup>  
J.A. ASCENCIO<sup>2,1</sup>  
A. MEDINA<sup>2</sup>  
R. PEREZ<sup>2</sup>

## Multiple-walled BN nanotubes obtained with a mechanical alloying technique

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, P.O. Box 52-B 58000, Morelia, Mich, México

<sup>2</sup> Programa de Investigación y Desarrollo de Ductos, Instituto Mexicano del Petróleo Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartola Atepehuacán 07730, México

Received: 6 June 2003/Accepted: 10 June 2003

Published online: 16 September 2003 • © Springer-Verlag 2003

**ABSTRACT** An experimental method to obtain multiple-walled nanotubes of BN using low energy is presented. The method is based on the use of mechanical alloying techniques with elemental boron powders and nitrogen gas mixed in an autoclave at room temperature. The chemical and structural characteristics of the multiple-walled nanotubes were obtained using different techniques, such as X-ray diffraction, transmission electron microscopy, EELS microanalysis, high-resolution electron microscopy images and theoretical simulations based on the multisliced approach of the electron diffraction theory. This investigation clearly illustrates the production of multiple-wall BN nanotubes at room temperature. These results open up a new kind of synthesis method with low expense and important perspectives for use in large-quantity production.

PACS 61.16.Bg; 79.60.Jv; 61.46.1w; 61.50.Ah

### 1 Introduction

Nanotubes with a crystalline structure similar to the fullerene structure were originally obtained from carbon [1]. Similar nanostructures have also been found in other material types, such as SiN, GaN, MoS<sub>2</sub> [2] and B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> [3]. Different methods have been reported in the literature for synthesizing these nanostructure crystalline materials. These include techniques such as laser ablation methods, arc discharge techniques and catalytic decomposition [4–6]. Single- and multiple-walled boron nitride nanotubes (BN-nts) were initially obtained by Chopra using arc discharge techniques [4]. Also, these types of materials have been obtained from small crystalline BN specimens using laser ablation under high nitrogen pressures [5]. Most of the experimental methods used to obtain single- and multi-walled BN-nts require the use of pure BN compounds, high temperatures or high nitrogen gas pressure. Recently, BN-nts have been obtained using mechanical alloying techniques with elemental boron powders in the presence of ammonia, with a subsequent annealing process at approximately 1400 °C [7, 8].

BN-nts have promising physical properties, particularly in the microelectronic field [9, 10]. However, it is import-

ant to mention that the synthesis of these types of nanotubes commonly requires sophisticated and expensive techniques. In this investigation, a new simple approach for obtaining these materials based on mechanical alloying techniques is discussed. One of the main advantages of this approach is the use of boron elemental powders and nitrogen gas mixed in the mechanical alloying device. No further annealing is required to obtain the multiple-walled nanotubes.

### 2 Experimental methods

Elemental boron powders (99.8%) with particle sizes of approximately 1 μm were used in a reactive alloying process in the presence of high-purity nitrogen. The reaction was carried out at room temperature. The steel balls used in the alloying device were of 8.27 gr and 25.4 mm in diameter. After the mechanical alloying process, the powders were chemically and structurally characterized using X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy (TEM). The X-ray observations were carried out in a Siemens D-5000 apparatus and the TEM observations in a Philips Tecnai F20 instrument.

### 3 Results and discussion

Samples obtained by the milling process were studied in order to characterize the structure produced after the treatment. Figure 1 shows the X-ray diffraction patterns obtained from the elemental boron powder and also from the mechanically alloyed powders. Figure 1a illustrates the crystalline nature of the elemental boron samples, and Fig. 1b the X-ray diffraction pattern obtained from the mechanically alloyed powders. The strong peaks in this pattern correspond to the BN compound. This pattern shows the experimental evidence of the h-BN formation using the mechanical alloying technique with the elemental forms of boron and nitrogen. The diffraction pattern illustrated in Fig. 1b also suggests an appreciable reduction of the grain size to the nanometric scale.

Figure 2 shows some of the chemical and morphological characteristics of the powders obtained after the mechanical alloying process. The structures obtained are nanometric in nature. Figure 2b shows the compositional spectrum obtained from the mechanically alloyed particles. Nitrogen is the main component. Notice that the observed copper peaks correspond to the Cu grid used as a sample holder in

✉ Fax: +52-55/3003-6429, E-mail: ascencio@imp.mx

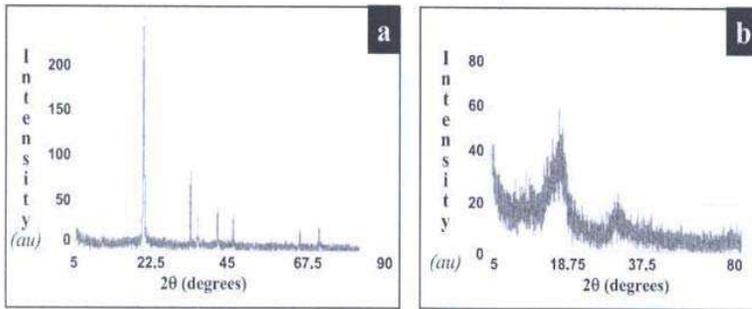


FIGURE 1 X-ray diffraction patterns for the elemental boron samples (a) and the mechanically alloyed powders (b)

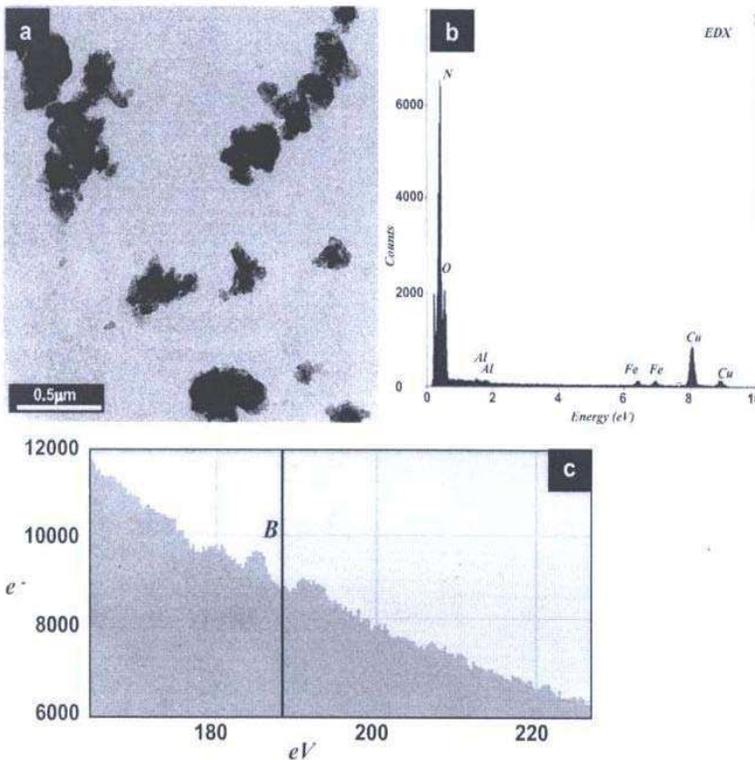


FIGURE 2 TEM analysis: a micrography from the samples; b EDS spectrum; and c EELS spectrum, where the evidence of N and B is shown

the TEM, and the Fe peaks correspond to the contamination of the steel balls. The presence of light elements such as boron has been detected with the use of EELS (electron energy-loss spectrometry). Thus, for example, Fig. 2c shows an EELS spectrum obtained from the mechanically alloyed nanometric particles. This spectrum clearly shows the presence of boron.

High-resolution electron microscope (HREM) images have been widely used in the structural and morphological characterization of nanostructured materials. Also, theoretical simulations based on the multislice approach of the electron diffraction theory can give important structural information when these theoretical images are compared with the experimental results [11–13]. In this investigation both techniques have been used to obtain information on the structural characteristics of the BN-nt. Figure 3 shows a HREM image of a multilayer BN-nt. The experimental lattice distances of

$a = 2.17 \text{ \AA}$  and  $c = 3.33 \text{ \AA}$  can be directly measured from this HREM image. These distances correspond to the hexagonal (hcp) crystalline structure of NB. The calculated fast Fourier transform (FFT), which is equivalent to the diffraction pattern, obtained from the HREM image displayed in this figure, is illustrated in the insert. This insert shows the characteristic hexagonal features and also the main (100) and (002) reflections.

Figure 4 shows a HREM image of a multiple-walled nanotube of BN. In the region marked as (A), the nanotubes completely fill the internal space, actually obtaining a nanorod region. However, in the (B) area, the multiple-walled nanotubes have a clear empty space in the internal region of the nanotube. It is interesting to point out that the deformation mechanism, which generates the empty space, is related to the introduction of dislocations in the perfect crystal structure, which produce a growing behavior for the internal space

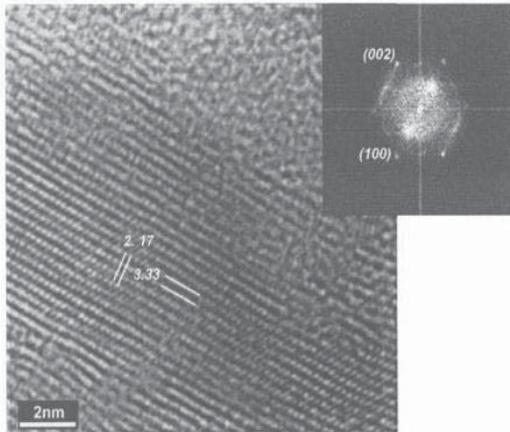


FIGURE 3 HREM micrograph from the sample with its corresponding FFT pattern. The lattice spacing measurements (2.17 and 3.33 Å) correspond to the h-BN crystal for the (002) and (100) planes

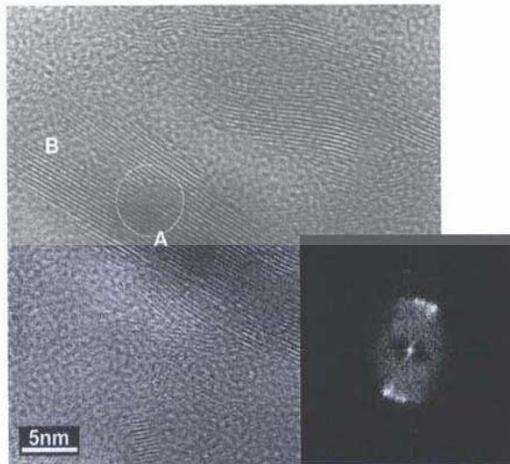


FIGURE 4 HREM micrograph from the BN multiple-walled nanotubes, with zones of completely filled (A) and empty centered (B) nanotubes. The deformation mechanism in the encircled region that affects the general conformation of the tubes can also be observed

formed by the BN layers, as is illustrated in the encircled region in this figure. These effects have been well studied for the case of MoS<sub>2</sub> nanotubes, where the evidence demonstrates the influence of the bonding deformation in the production of curvature and that bond expansion induces changes in the nanotube radius [12].

Figure 5 shows the simulated HREM images with their respective models. The calculations have been carried out along the two main orientations of the BN hexagonal structure: [100] and [001]. Also, a HREM image is obtained from a multi-walled NB-nt. Figure 5a shows the characteristic HREM hexagonal atomic features displayed by the basal (001) planes. Figure 5b, in contrast, shows the HREM image obtained along the (100) direction, illustrating the lattice spacing between the basal planes. Finally, Fig. 5c shows the characteristic HREM image obtained from a BN multi-walled tube. Some of these theoretical HREM image feature characteristics have already been displayed by the experimental images (Figs. 4 and 5).

#### 4 Conclusions

This investigation shows that the simple mechanical alloying technique with elemental boron powders in an autoclave with nitrogen gas can give rise to the production of multi-walled nanotubes. The generation of these nanotubes does not require further annealing procedures. The evidence shown in this work gives a new scope to the possibilities of producing nanotubes at low temperature and, in particular, with a relatively cheap method for obtaining nanotubes in massive quantities. This could open nanotube applications to bigger scales.

#### REFERENCES

- 1 S. Iijima: Nature **354**, 56 (1991)
- 2 Y. Feldman, E. Wasserman, D. Srolovitz, R. Tene: Science **267**, 222 (1995)
- 3 Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, N.G. Chopra, X. Blasé, Y. Miyamoto, A. Rubio, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, R. Gronsky: Phys. Rev. B **51**, 11 229 (1995)
- 4 N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl: Science **269**, 966 (1995)

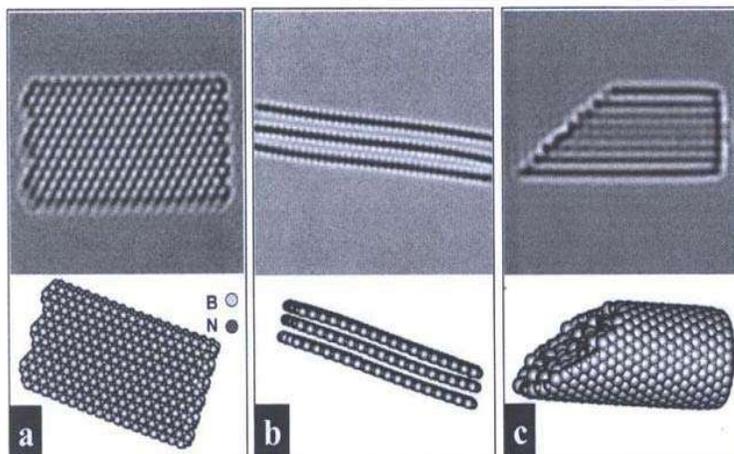


FIGURE 5 Theoretical HREM images and models for the h-BN crystal displaying the basal planes (a) and the fringes from the [100] orientation (b), while in (c), a model for a multiple-wall BN nanotube (completely filled) is shown with its corresponding HREM calculated image

- 5 D. Golberg, Y. Bando, M. Emerets, K. Takemura, H. Yusa: *Appl. Phys.* **69**, 2045 (1996)
- 6 E.J.M. Hamilton, S.E. Dolan, C.M. Mann, H.O. Colijn, C.A. McDonald, S.G. Shore: *Science* **260**, 659 (1993)
- 7 Y. Cheng, L.T. Chadderton, J.F. Gerardi, J.S. Williams: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2960 (1999)
- 8 Y. Cheng, J.F. Gerardi, P. Willis, J.S. Williams: *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **2**, 173 (1999)
- 9 A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncey, G. Hug, H. Pascard: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4737 (1996)
- 10 Y. Cheng, J. Gerardi, S. Butcock, J. Williams: *Chem. Phys. Lett.* **299**, 260 (1999)
- 11 J.A. Ascencio, C. Gutiérrez-Wing, M.E. Espinosa-Pesqueira, M. Marín, S. Tehuacanero, C. Zorrilla, M. José-Yacamán: *Surf. Sci.* **396**, 349 (1998)
- 12 R.R. Chanelli, G. Berhault, P. Santiago, D. Mendoza, A. Espinosa, J.A. Ascencio, M. José Yacamán: *Mat. Tech. Incorpor. Adv. Perf. Mat.* **15**, S4 (2000)
- 13 J.A. Ascencio, M. Perez-Alvarez, L.M. Molina, P. Santiago, M. José-Yacamán: *Surf. Sci.* **526**, 243 (2003)

**BN NANOROD PRODUCTION USING MECHANICAL ALLOYING**J. AYALA-SISTOS<sup>1</sup>, G. ROSAS<sup>1\*</sup>, R. ESPARZA<sup>1</sup> and R. PÉREZ<sup>2</sup><sup>1</sup>Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH) Santiago Tapia 403, 58000 Morelia, Mich., MEXICO

\*E-mail: grtrejo@jupiter.umich.mx

<sup>2</sup>Instituto Mexicano del Petróleo, Programa de Investigación y Desarrollo de Ductos, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Gustavo A. Madero, 07730, México D.F. MEXICO

Mechanical alloying techniques have been used to produce BN nanorods based on elemental boron powders and nitrogen gas mixed in a container at room temperature. To explore the possible increments in the amount of the obtained nanorods, different containers have been used (stainless steel and tungsten carbide). Also different element additions to the initial mixture, such as Si and Fe have been tested. The results indicate that the Fe and Si additions enhance the BN nanorods production and reduce the presence of oxygen in these materials. (KEYWORDS: Nanorods, Mechanical Alloying, Boron Nitride, Characterization, Electron Microscopy)

**INTRODUCTION**

Fullerene-related materials such as carbon nanotubes have been the centre of extensive research [1]. The formation of nanotubular structures have also been found in several other systems such as: MoS<sub>2</sub> [2], BxCyNz [3] and BN [4]. BN nanotubes are promising tubular structures for use in electronic devices because of the special semiconducting properties [5]. Different methods have been recently reported in the literature for synthesizing these BN nanostructure crystalline materials. These include techniques such as: plasma arc discharge [4], laser ablation [6] and catalytic decomposition [7]. Also, BN nanotubes have been obtained from a substitution reaction of carbon nanotubes at 1773 K [8]. These methods require either high power lasers or high temperature even sometimes subsequent annealing of the obtained compounds [9]. Ball milling techniques have also been used for this purpose. Thus, for example, room temperature ball milling of elemental boron in ammonia gas followed by annealing at a relatively low temperature has been used to produce BN nanotubes [10]. Multiple walled BN nanotubes and nanorods have recently been obtained using a mechanical alloying technique at room temperature [11]. However, the presence of these BN nanostructures were scarce and not frequently found in the ball milled powders. In this investigation, the effect of the container nature and the effects of some particular element additions to the milled powder mixture, on the BN nanorod production have been explored. Stainless steel and tungsten carbide containers have been used in the experimental ball mill arrangements. Also, additions of Si and Fe to

the original mixture (boron powder and nitrogen gas), have been explored.

**EXPERIMENTAL**

Boron powder (99.8%) with particle sizes of approximately 1 $\mu$  was ball milled at room temperature using a SPEX ball mill (8000D). High purity hydrogen was used as the milling atmosphere. Balls and containers (volume 270 ml.) of steel and tungsten carbide were used. Small amounts of sample were taken at specific milling times (3 and 8 h.), keeping the weight ratio of 30:1. Fe (99.9%) and Si (98.5%) were added to the boron powders (2 wt%), when the tungsten carbide container was used. The mechanically milled powders were characterized using X ray diffraction patterns and transmission electron microscopy. The X-ray experiments were carried out in a Siemens D-5000 instrument using CuK $\alpha$  radiation (Nickel filter) and the TEM observations in a Philips Tecnai F20 microscope. The TEM observations of the powder samples were obtained using holey carbon coated copper grids.

**RESULTS AND DISCUSSION**

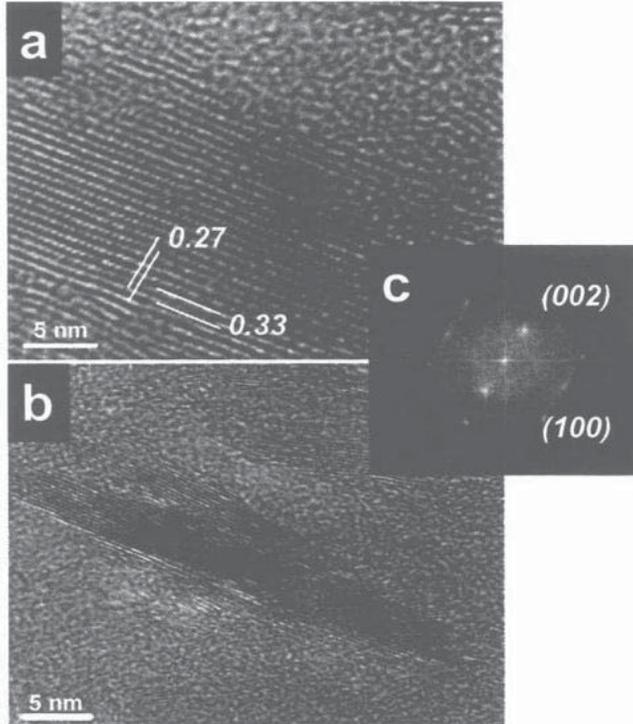
Experimental nanotubes and nanorods of BN obtained with this technique using steel balls and steel containers have been recently reported [11]. These types of nanotubes are illustrated in Figure 1a, where a HREM image of a BN nanotube is displayed. The measured interplanar distances obtained from this figure are: a=0.277 nm and c=0.333 nm, which

Presented at the 6<sup>th</sup> International Symposium on Hybridized Materials with Super-Functions, the 21<sup>st</sup> Century COE Program of Nagaoka University of Technology, Guanajuato, Mexico 10-11 December 2004.

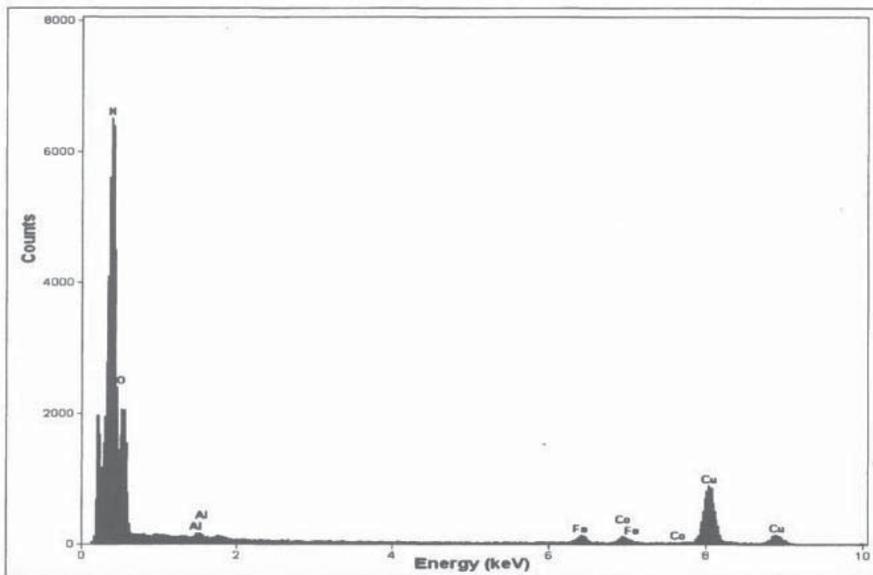
Accepted: 11 June 2005/Published partially online: 30 June 2005/ will be published online in color at the address www.AZoM.com

distances of the hexagonal structure (hcp) of the BN compound. Figure 1b shows another view of the HREM nanotube image. The empty space between the nanotube walls can clearly be seen. Figure 1c shows the Fast Fourier Transform (FFT) power

spectrum obtained from the region which includes an appreciable number of nanotubes. Figure 2 shows the EDS spectrum obtained from the nanotube illustrated in Figure 1b. The spectrum shows the presence of copper, oxygen, iron and nitrogen.



**Figure 1:** HREM images and: electron diffraction pattern of nanotubes obtained from a mechanically alloying mixture in a stainless steel container. a) The measured distances correspond to the (100) and (002) lattice plane distances in the hcp structure of BN. b) This HREM images shows the empty space between the two multilayered walls of the BN nanotube. c) FFT power spectrum which correspond to these nanotubes images.



**Figure 2:** X-ray compositional spectrum obtained from the nanotubes region illustrated in Figure 1. The spectrum shows the presence of oxygen, copper, iron and nitrogen. The iron presence is related with contamination from the steel balls and steel walls container.

The copper signal is produced by the specimen grid of observations; the oxygen is related with the environmental contamination of the milled powders after opening the container. Finally, the iron signal could be the result of the use of steel balls and steel containers. Subsequently, the same types of mechanical alloyed powders were obtained using tungsten carbide containers and similar tungsten carbide balls. Figure 3a shows a bright field image of an area from a powder specimen obtained with the tungsten carbide container. The initial powder mixture includes 2 at% of Si and also 2 at% of Fe. This image does not show high density of nanotubes. Thus for example, Figure 3b shows a HREM image with very small (few nanometer long) nanorods formation. The EDS spectrum from this region is

illustrated in Figure 3c, where an appreciable amount of oxygen is clearly displayed. However, Figure 4a shows a region where the nanotubes presence is higher than the image illustrated in Figure 3a. Figure 4b shows the EDS spectrum from the region illustrated in Figure 4a. There are two main chemical differences with the results obtained from Figure 3a. The first difference is related with the appreciable reduction in the oxygen content and also with the increment in the Si content. The increment of silicon can be seen by measuring the relative intensities of the N and Si peaks. The iron content is similar in both spectra (Figures 3c and 4b). The presence of iron and the increment in silicon seems to have an appreciable effect on the nanorods production. Figures 5a shows typical nanorods of approximately

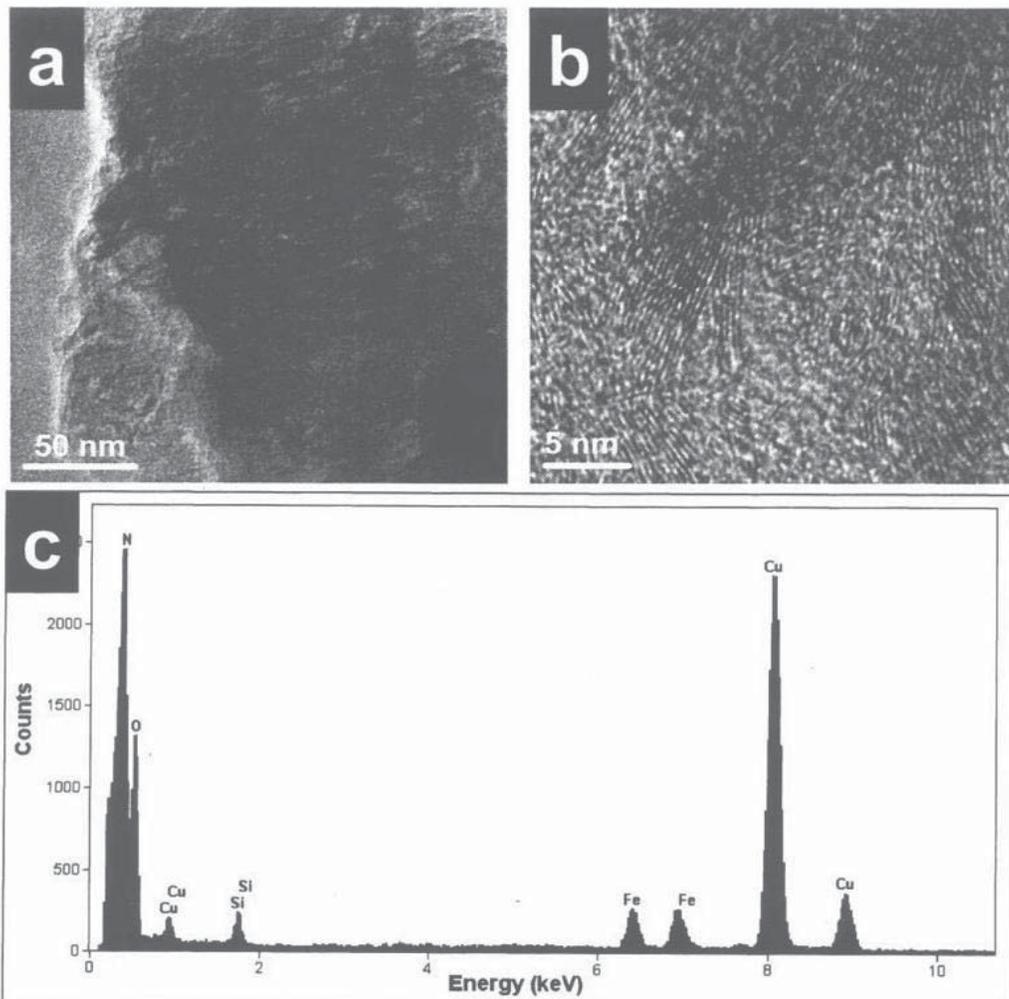
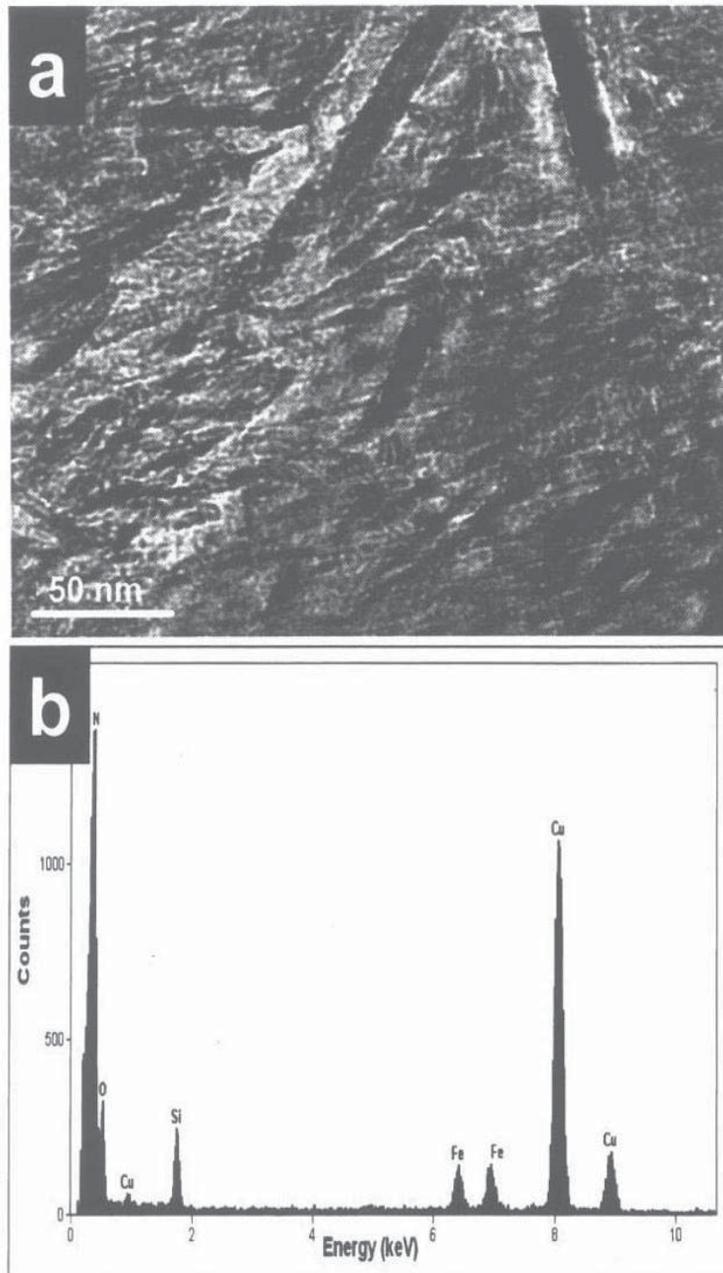
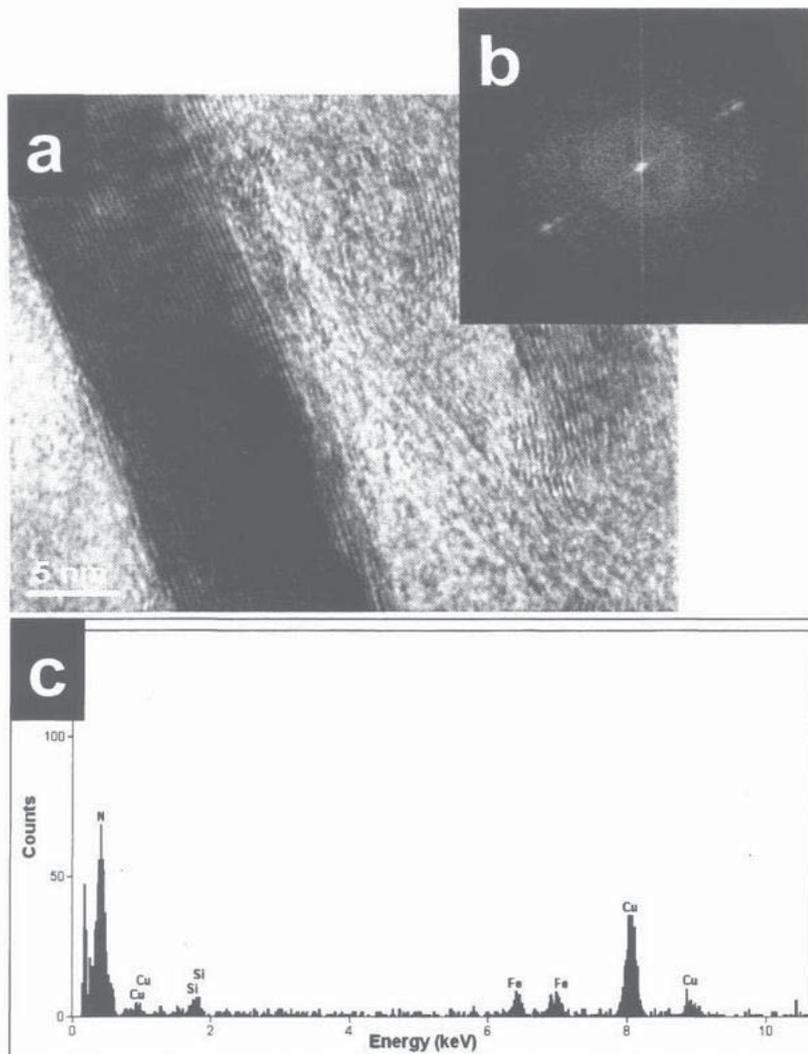


Figure 3: a) Bright field images of a specimen region of the mechanical alloyed powders obtained with a tungsten carbide container b) HREM image from the region illustrated in Figure 2a. Small nanorods (few nanometers long) can be seen. c) the X-ray compositional spectrum shows iron, silicon and the appreciable amount of oxygen.



**Figure 4:** a) Bright field images of a mechanical alloyed specimen obtained with the tungsten carbide container. A high density of nanorods can be seen in this image. b) The X-ray compositional spectrum shows similar amounts of iron than the spectrum in Figure 3, however there is a slight increment in the silicon content and a reduction in the amount of oxygen.

11 nm in wide and 100 nm long. Figure 5b shows the FFT power spectrum obtained from a region of Figure 5a. The interplanar distances are of the order of 0.333 nm which corresponds to the  $d[002]$  distance in the hcp structure of BN. The EDS spectrum illustrated in Figure 5c shows similar chemical characteristics to the above mentioned spectra. The observed specimens always show an increment in the nanotubes and nanorod production when the amount of silicon is increased and similar amounts of iron are used in the alloyed mixture. The best quality and the increment in the number the nanorods were obtained using the tungsten carbide containers. Small amounts of iron in the alloyed mixture obtained with the stainless steel containers give rise to a scarce presence of nanotubes and nanorods. However, increasing the amount of iron (wt 2%) with slight increments of silicon in the mixture and using the tungsten carbide containers increase the number of nanorods in the mechanical alloyed compound. This result is in agreement with the Chen et al. [10] results, who suggested that iron acts as a catalyst in the formation of nanotubes. Other investigations [12] have also show that the presence of metallic particles in the mixture tends to increase the number of obtained nanotubes.



**Figure 5:** a) HREM image of a typical nanorod of approximately 11 nm wide and 100 nm long. b) Powder spectrum obtained from the digitized image of figure 5a. c) X-ray compositional spectrum with similar characteristics of the spectra discussed in figures 3 and 4.

## CONCLUSIONS

Nanotubes and nanorods were obtained using mechanical alloying techniques. Different steel and tungsten carbide balls and containers were used in the experimental procedure. Also, two different elements (iron and silicon), were added to the initial boron-nitrogen mixture. The experimental results indicate that the presence of iron and silicon with the use tungsten carbide containers has an influence on the amount of nanotubes and nanorods obtained.

## ACKNOWLEDGEMENTS

G. Rosas thank the UMSNH and CONACYT (38410-U) for financial support.

## REFERENCES

1. S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", *Nature*, **354** (1991) 56-58.

2. Y. Feldmann, E. Wasserman, D. Srolovitz and R. Tenne, "High-rate, Gas-phase Growth of MoS<sub>2</sub> Nested Inorganic Fullerenes and Nanotubes", *Science*, **267** (1995) 222-225.
3. Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, N. G. Chopra, X. Blasé, Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl and R. Gronsky, "Synthesis of B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Nanotubules", *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 11229-11232.
4. N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louis and A. Zettl, "Boron Nitride Nanotubes", *Science*, **269** (1995) 966-967.
5. D. Golberg, Y. Bando, M. Mitote, K. Kurashima, T. Sato, N. Grobert, M. Reyes, H. Terrones and M. Terrones. "Preparation of Aligned Multi-walled BN and B/C/N Nanotubular Arrays and their Characterization Using HRTEM, EELS and Energy-Filtered TEM", *Physica. B*, **323** (2002) 60-66.
6. D. Goldberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura and H. Yusa, "Nanotubes in Boron Nitride Laser Heated at High Pressure", *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 2045-2047.
7. E. J. M. Hamilton, S. E. Dolan, C. M. Mann, H. O. Colijn, C. A. MacDonald and S. G. Shore, "Preparation of Amorphous Boron-Nitride and its Conversion to a Turbostratic", Tubular Form," *Science*, **260** (1993) 659-663.
8. W. Q. Han, Y. Bando, K. Kurashima and T. Sato, "Synthesis of Boron Nitride Nanotubes from Carbon Nanotubes by a Substitution Reaction", *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 3085-3087.
9. X.P. Hao, D.L. Cui, X.G. Xu, M.Y. Yu, Y. J. Bai, Z.G. Liu and M.H. Jiang, "A novel Synthetic Route to Prepare Cubic BN Nanorods", *Materials Research Bulletin*, **37** (2002) 2085-2091.
10. Y. Chen, J. F. Gerald, J. S. Williams and P. Willis, "Mechanochemical Synthesis of Boron Nitride Nanotubes", *Materials Science Forum*, **312-314** (1999) 173-178.
11. G. Rosas, J. Sistos, A. Ascencio, A. Medina and R. Pérez, "Multiple-walled BN Nanotubes Obtained with a Mechanical Alloying Technique", *Applied Phys. A*, **80** (2005) 377-380.
12. C. H. Kiang, W. A. III Goddard, R. Beyers and D. S. Bethune, in *Carbon Nanotubes* edited by M. Endo, S. Lilima and M. Dresselhaus (Oxford, Pergamon, 1996) pp. 47.

## **PRESENTACIONES**

- XXIV Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2003 (*Poster*).
- XXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2004 (*Poster*).
- 6th International Symposium on Hybridized Materials with Super-Functions 2004 (*Plática*).
- XXVI Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2005 (*Poster*).
- XIV International Materials Research Congress 2005 (*Plática*).
- Congreso de Investigación Científica 2005 (*Plática*).

